



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0054157
Application Number

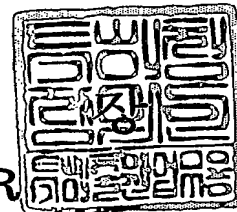
출원 년 월 일 : 2003년 08월 05일
Date of Application AUG 05, 2003

출원인 : 학교법인 서강대학교
Applicant(s) SOGANG UNIVERSITY CORPORATION



2004 년 02 월 11 일

특 허 청
COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.05
【발명의 명칭】	단일 방향으로 정렬된 주형을 이용한 단일 배향성을 갖는 제올라이트 초결정의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Methods for Preparation of Uniformly Oriented Zeolite Supercrystals Using Uniformly Aligned Template
【출원인】	
【명칭】	학교법인 서강대학교
【출원인코드】	2-1995-276865-1
【대리인】	
【명칭】	특허법인 세신(대표변리사 최홍순,김경철)
【대리인코드】	9-2001-100004-2
【지정된변리사】	최홍순 ,김경철 ,양부현
【포괄위임등록번호】	2001-055934-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이진석
【성명의 영문표기】	LEE, Jin Seok
【주민등록번호】	750503-1011219
【우편번호】	139-051
【주소】	서울특별시 노원구 월계1동 미성아파트 35동 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이윤조
【성명의 영문표기】	LEE, Yun-Jo
【주민등록번호】	661223-1831015
【우편번호】	121-872
【주소】	서울특별시 마포구 염리동 98-14 103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이은주
【성명의 영문표기】	TAE, Eunju Lee



【주민등록번호】	690217-2030625		
【우편번호】	411-827		
【주소】	경기도 고양시 일산구 일산3동 1040 후곡마을 103-202호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	박용수		
【성명의 영문표기】	PARK, Yong Soo		
【주민등록번호】	681117-1074311		
【우편번호】	135-090		
【주소】	서울특별시 강남구 삼성동 155-8		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	윤경병		
【성명의 영문표기】	Y00N, Kyung Byung		
【주민등록번호】	560310-1017424		
【우편번호】	110-847		
【주소】	서울특별시 종로구 평창동 345-123		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의 한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 특허법인 세신(대표변리사 최홍순, 김경철) (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	41	면	41,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	9	항	397,000 원
【합계】	467,000 원		
【감면사유】	학교		
【감면후 수수료】	233,500 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 단일 방향으로 정렬된 주형 내에 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법 및 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정에 관한 것으로서, 본 발명의 제올라이트 초결정은 단일 방향으로 배향된 구조를 갖고 있어, 무작위적으로 배열된 종래의 제올라이트의 문제점을 극복하고, 그 응용성을 극대화할 수 있다.

【대표도】

도 8a

【색인어】

제올라이트, 폴리우레탄, 제올라이트 초결정, 주형, 배향

【명세서】

【발명의 명칭】

단일 방향으로 정렬된 주형을 이용한 단일 배향성을 갖는 제올라이트 초결정의 제조방법
 {Methods for Preparation of Uniformly Oriented Zeolite Supercrystals Using Uniformly
 Aligned Template}

【도면의 간단한 설명】

도 1a-1d은 본 발명의 방법을 실시하기 위한 기본 장치에 대한 사진 (1a) 및 개략도 (1b)이다. 장착된 솔레노이드 밸브 (1번, 2번 및 3번 밸브)는 외부로 연결된 자동조절 장치에 의해서 조절되어진다. 도 1c는 질소나 아르곤 가스를 이용하여 각각의 단량체들을 반응기 안에 주입시키는 방식의 "화학적 증기 증착법 (chemical vapor deposition)" 응용장치이며, 도 1d는 외부로 연결된 자동조절 장치이다.

도 2a-2d는 실시예 1에 의해서 제조된 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막의 단면을 보여주는 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 두께를 나타내는 그래프이다.

도 3a-3c은 실시예 1에서 제조된 폴리우레탄 박막의 층수가 증가함에 따른 우레탄의 고유 영역 (22)에서의 적외선 분광 세기의 증가를 나타내는 그래프 (도 3a 및 3b) 및 편광된 적외선 빛에 감응하는 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막의 각도별 세기변화를 나타내는 그래프 (도 3b) 이다.

도 4a-4b는 실시예 6에서 제조된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 박막의 우레탄 고유 영역에서의 적외선 분광 세기를 나타내는 그래프 (도 4a) 및 편광된 적외선 빛에 감응하는 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막의 각도별 세기변화를 나타내는 그래프 (도 4b) 이다.

도 5a-5b는 실시예 1에서 제조된 폴리우레탄 박막의 정렬되어 배향된 상태를 도 3의 적외선 분광자료를 기초로 하여 나타낸 것이다.

도 6은 회전 분사법을 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 무질서하게 도포된 1,4-페닐렌다이이소시아네이트와 2-부탄-1,4-다이올의 폴리우레탄 박막의 편광된 적외선 빛에 따른 각도별 세기변화를 나타내는 그래프이다 (22). 이를 통하여 회전 분사법에 의한 폴리우레탄 박막은 무질서하게 배열되어 있음을 확인할 수 있다.

도 7a-7b는 실시예 3에서 제조된 정렬되어 배향된 유기 및 유기금속 화합물의 결정을 광학 현미경으로 관측한 사진이다.

도 8a-8f는 실시예 1에서 제조된 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막 (500층)을 주형으로 사용한 성장방향이 c축으로 조절된 실리카라이트-1 초결정의 결과이다. 도 8a 및 8b는 c축으로 성장방향이 조절된 실리카라이트-1 초결정의 SEM 사진이고, 도 8c는 고분자 주형물질이 없을 경우의 일반적인 실리카라이트-1의 성장결과이며 (b축 성장), 도 8d는 위에서 비교한 c축 결정성장과 b축 결정성장의 X-선 분말 회절 (XRD) 분석 결과 (23)로서 (D)의 위쪽부분에 보이는 삽화는 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막속에서 실리카라이트-1 결정들이 어떠한 방향으로 성장되어 분포되어 있는지를 보여준다. 도 8e는 실리카라이트-1 합성젤의 조성비의 변화에 따른 결정들의 모양변화를 보여주는 SEM 사진이고, 도 8f는 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정의 다층구조를 보여주는 SEM 사진이다.

도 9는 도 6에서 제조된 무질서한 폴리우레탄 박막을 주형으로 사용하여 실시예 4의 제조방법대로 제조한 무질서한 실리카라이트-1 초결정의 SEM 사진이다.

도 10a-10c은 실시예 6에서 제조된 정렬되어 배향된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 박막 (500층)을 주형으로 사용한 성장방향이 a축으로 조절된 실리카라이트-1 초결정의 결과이다. 도 10a는 a축으로 성장방향이 조절된 실리카라이트-1 초결정의 SEM 사진이고, 도 10b는 도 8c에서 보여준 b축 결정성장과 (A)에서 보여준 a축 결정성장의 X-선 분말 회절 (XRD) 분석 결과 (23)로서 정렬되어 배향된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 박막 내에서 실리카라이트-1 결정들이 성장했을때 a축으로 성장방향이 조절되어 나타나고 있음을 명확히 해주는 자료이다. 도 10c는 a축으로 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 결정내의 미세 세공들의 3차원적인 연결상태를 보여준다.

도 11a-11d은 실시예 1에서 제조된 정렬되어 배향된 폴리우레탄 박막을 주형으로 사용한 성장방향이 c축으로 조절된 실리카라이트-1 초결정의 중간결과이다. 반응시간은 1시간 20분이며 반응온도는 180℃이다. 깨끗한 유리표면 (bare glass)에서는 SEM 사진에서 어떠한 것도 보이지 않지만 (도 11a), 폴리우레탄이 각각 50층 (도 11b), 100층 (도 11c) 및 500층 (도 11d)으로 정렬되어 배향된 주형물질로 작용을 하게되면 분해된 주형물질과 합성 젤의 중간 중합체가 각각 220 nm, 880 nm 및 3530 nm 두께로 생성이 된다. 도 11b-11d는 이러한 중간 중합체의 측면 SEM 사진이다.

도 12a-12d는 도 11d의 중간 중합체에서 각 부위별 원소분석 (EDX) 결과이다. 합성 젤의 성분인 실리콘 성분과 고분자 주형의 분해물질이 전체에 걸쳐서 고르게 분포되어져 있음을 알 수 있다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- 13> 본 발명은 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법, 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막과 고분자 입체 구조의 제조방법 및 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정에 관한 것이다.
- 14> 제올라이트는 결정성 알루미노실리케이트 (crystalline aluminosilicate)를 총칭하며, 골격을 이루는 알루미노실리케이트는 알루미늄이 있는 자리마다 음전하를 띄고 있기 때문에 전하 상쇄를 위한 양이온들이 세공 (pore) 속에 존재하며 세공내의 나머지 공간은 보통 물분자들로 채워져 있다. 제올라이트가 갖는 3차원적인 세공의 구조, 모양 및 크기는 제올라이트의 종류에 따라 다르나 세공의 지름이 보통 분자 크기에 해당한다. 따라서, 제올라이트는 종류에 따라 세공 속으로 받아들이는 분자에 대한 크기 선택성 (size selectivity) 또는 형상 선택성 (shape selectivity)을 갖기 때문에 분자체 (molecular sieve)라고도 불린다.
- <15> 한편, 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘 (Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사분자체 (zeotype molecular sieves)들이 알려져 있다. 예를 들어, 알루미늄을 완전히 제거시킨 다공성 실리카 (silicalite), 실리콘을 인 (P)으로 대체시킨 알포 (AlPO₄)계 분자체, 그리고 이러한 제올라이트 및 유사분자체의 골격에 Ti, Mn, Co, Fe, Zn 등 다양한 금속 원소를 일부 치환시켜 얻은 유사 분자체들이 알려져 있다. 이들은 제올라이트에서 파생되어 나온 물질들

로서 원래의 광물학적 분류에 의하면 제올라이트에 속하지 않지만, 당업계에서는 이들을 모두 제올라이트라 부른다. 따라서, 본 명세서에서 사용되는 용어 "제올라이트"는 상술한 유사분자체를 포함하는 넓은 의미의 제올라이트를 의미한다.

- <16> 이러한 제올라이트는 원유의 크래킹 촉매, 흡착제, 탈수제, 기체정화제, 세제첨가제, 토양개량제 등 실생활과 산업계에서 매우 광범위하게 사용되고 있으며, 특히 중금속, 방사성 동위원소와 산업 폐수속에 들어있는 각종 이온성 색소를 제거하기 위한 이온교환제로서 유용하게 사용되고 있다.
- <17> 또한, 제올라이트는 분자 크기의 나노세공으로 인하여 첨단 신소재로서의 가능성이 주목받고 있다 (1). 예를 들어, 3차원적 메모리소재 (2), 빛에너지의 집결장치 (3-5), 전극 보조물질 (6), 반도체 양자점 및 양자선 (7), 분자 회로 (8), 감광장치 (9), 발광체 (10), 비선형 광학물질 (11), 레이저 발광소자 (12)들의 담체(host) 같은 첨단 신소재로서의 응용 가능성이 주목받고 있다.
- <18> 하지만, 제올라이트를 첨단소재로서 응용하기 위해서는 우선적으로 나노미터 혹은 마이크로미터 크기의 미세한 제올라이트 결정들을 일정한 방향으로 배향시킨 2차원 혹은 3차원의 밀집구조체 (제올라이트 초결정)로 조립하는 기술이 확립되어야 한다. 그러나 지금까지 일정한 방향으로 정렬된 제올라이트 초결정을 제조하는 기술은 알려진 바가 없다 (13). 한편, 본 발명자들은 그 동안 미세한 제올라이트 결정들을 화학결합을 통하여 여러 가지 2차원 또는 3차원으로 부착시키는 방법을 개발하여 왔지만 (14-16; 대한민국 특허 0335966호; PCT/KR00/01002), 이 방법에 의하면 제올라이트 결정들은 항상 가장 넓은 면이 기질과 접촉을 하려는 성향을 보여서 제올라이트 결정들을 자유자재로 배향을 바꾸어 가며 부착시킬 수가 없었다.

- <19> 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용은 괄호 내에 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준과 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명해 준다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <20> 본 발명자들은 상술한 당업계의 오래된 요구를 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 단일 방향으로 정렬된 주형 내에서 제올라이트를 성장시키면 성장방향이 조절되어 단일 방향의 배향성을 나타내는 제올라이트 초결정이 제조됨을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.
- <21> 따라서, 본 발명의 목적은 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <22> 본 발명의 다른 목적은 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막 및 고분자 입체 구조의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <23> 본 발명의 또 다른 목적은 단일방향으로 배향된 제올라이트 초결정을 제공하는 데 있다.
- <24> 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

【발명의 구성 및 작용】

- 25> 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 단일 방향으로 정렬된 주형 내에 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법을 제공한다.
- 26> 본 발명의 단일 방향으로 배향된 (uniformly oriented) 제올라이트 초결정은 종전에는 개발된 적이 없었던 물질로서, 본 발명자들에 의해 최초로 제조된 것이다. 본 명세서에서, 용어 "단일 방향으로 배향된 제올라이트" 또는 "단일 방향으로 정렬된 제올라이트"는 성장 방향이 한 방향으로 조절되어 제조됨으로써 하나의 방향성만을 나타내고, 결국 제올라이트 결정이 지닌 채널들이 동일한 배향성을 갖게됨을 의미한다. 용어, "초결정"은 동일한 배향성을 갖는 결정들의 2차원 또는 3차원의 밀집 구조체를 의미하며, 용어 "어레이 (array)"와 동일한 의미로 혼용된다. 용어, "제올라이트 초결정"은 동일한 배향성을 갖는 제올라이트 결정들의 2차원 또는 3차원의 밀집 구조체를 의미한다.
- 27> 본 명세서에서, 용어 "주형"은 제올라이트 또는 이의 유사분자체가 형성될때 모형으로서 작용하는 것을 의미하며, 제올라이트 또는 유사분자체 합성이 완료된 후 완전히 또는 거의 완전히 소멸되어 그것이 있던 공간 또는 그 주변은 제올라이트 또는 유사분자체가 차지하게 되도록 사용되는 물질을 의미한다.
- 28> 용어, "단일 방향으로 정렬된 주형" 및 "단일 방향으로 배향된 주형"은 주형을 이루는 분자들이 단일 방향으로 정렬 또는 배향된 주형을 의미한다.

- 29> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 주형은 고분자 박막, 고분자 입체 구조, 유기 화합물의 결정 또는 유기금속 화합물의 결정이다. 보다 바람직하게는 상기 주형으로서의 고분자 박막 및 고분자 입체는 산성 또는 염기성의 조건 하에서 아민기를 방출하는 고분자를 이용하여 제조된 것이다.
- 30> 본 발명에 적합한 고분자의 비-제한적인 예는 다음과 같다:
- 31> (i) 폴리에올 또는 2가 이상의 다가 알코올과 다가 이소시아네이트를 주원료로 사용하여 제조한 폴리우레탄 계열의 고분자
- 32> (ii) 폴리아민 또는 2가 이상의 다가 아민과 다가 이소시아네이트를 주 원료로 사용하여 제조한 폴리우레아 계열의 고분자
- 33> (iii) 고분자의 주축에 에스테르기가 내포 되어있는 형태의 고분자
- 34> (iv) 나일론, 단백질, 명주 등 폴리아마이드 계열의 고분자
- 35> (v) 다이안하이드라이드와 다이아민 등을 축합시킨 방향족 및 지방족 폴리이미드
- 36> (vi) 폴리아마이드이미드 계열의 고분자
- 37> (vii) 요소, 멜라민, 구아나민 등 아민류를 골격으로 하는 에폭시 수지 계열의 고분자
- 38> (viii) 기타 산 또는 염기에 의해 가수분해되어 유기 아민을 생성하는 고분자
- 39> 한편, 본 발명에 적합한 비-제한적인 유기 및 유기금속 화합물 결정의 종류는 우레탄, 요소, 에스테르, 아마이드, 아민 또는 이미드의 작용기를 갖는 유기물 또는 유기금속 화합물의 결정을 포함한다.

- 40> 상술한 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막 또는 고분자 입체 구조는, 본 발명자들에 의해 개발된 독특한 방법에 의해 제조된다. 따라서, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막 또는 고분자 입체 구조의 제조방법을 제공한다.
- 41> 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막을 제조하는 본 발명의 방법은 (a) 2종 또는 그 이상의 반응물 중 제 1 차 반응물을 기질이 위치해 있는 반응기에 주입하여 상기 제 1 차 반응물 및 상기 기질 표면의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계; (b) 제 2 차 반응물을 상기 반응기에 주입하여 제 2 차 반응물의 작용기와 제 1 차 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계; (c) 만일, 반응물이 2종 이상인 경우에는 나머지 반응물 각각을 순차적으로 상기 반응기에 주입하여 그 반응물의 작용기와 직전 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계; 및 (d) 제 1 차 반응물의 작용기는 최종 반응물의 작용기와 공유결합이 이루어지도록 하여서 상기 단계 (a)-(c)를 순차적으로 반복하는 단계를 포함한다. 단일 방향으로 정렬된 고분자 입체 구조를 제조하는 경우에는, 상술한 과정에 의해 고분자 박막을 제조한 다음, (e) 상기 고분자 박막에 결합된 기질을 제거하는 단계를 추가적으로 포함한다.
- 42> 본 발명의 방법은 기본적으로 "화학적 증기 증착법 (chemical vapor deposition)" (31)을 응용한 것이다.
- 43> 본 명세서에서, 용어 "기질"은 표면에 하이드록실 (OH)기를 가지고 있는 물질을 의미한다. 본 발명에 적합한 기질은 유리, 석영, 운모, ITO (indium tin oxide) 유리 또는 전극, 실리콘 웨이퍼, 금속산화물 (SiO_2 , GeO_2 , AgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO 등), 제올라이트 및 유사 분자체와 같은 다공성 산화물, 다공성 알루미늄 및 다공성 스테인레스 스틸을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 44> 단일 방향으로 정렬된 폴리우레탄 박막의 제조과정을 예로 하여, 본 발명의 방법을 보다 상세하게 설명하도록 한다.
- 45> 기질을 도 1에 나타낸 중앙 반응용기 내에 위치시키고, 제 1 차 반응물에 해당하는 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트 및 제 2 차 반응물에 해당하는 2-부탄-1,4-다이올을 각각 2개의 유리된 용기에 충전한다. 반응에 들어가기 전에 2개의 유리 용기와 기질이 위치해 있는 중앙 반응용기 내부를 진공 상태가 되도록 조절하고, 각각의 솔레노이드 밸브를 모두 닫은 채 장치가 위치해 있는 오븐의 온도를 상승시켜 상기 반응물을 증기상으로 전환시킨다.
- 46> 이어, 왼쪽 용기의 솔레노이드 밸브를 열어서 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트를 분사시키고, 밸브를 모두 닫은 채 기질 위의 하이드록시기와 우레탄(-NH-CO-O-)반응을 시킨다. 그런 다음, 진공펌프에 연결된 솔레노이드 밸브를 열어서 미반응된 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트를 제거시키고 오른쪽 용기의 솔레노이드 밸브를 열어서 2-부탄-1,4-다이올을 분사시킨다. 그리고 나서, 밸브를 모두 닫은 채 기질 위에 연결된 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트의 이소시아네이트기(-N=C=O)와 우레탄(-NH-CO-O-)반응을 시키고 미반응된 2-부탄-1,4-다이올을 2번 밸브를 열어서 제거시킨다. 이러한 일련의 과정을 1층으로 정의하고, 3개의 솔레노이드 밸브를 외부 조절장치로 작동시켜서 정렬되어 배향된 원하는 층수를 갖는 폴리우레탄 박막을 제조한다. 상기 과정에서 여분의 미반응 단량체들을 제거시키는 이유는 물리적인 흡착으로 인한 박막의 불균일 제조를 막기 위한 것이다.
- 47> 유리된 용기 대신에 금속으로 된 용기를 사용할 수도 있으며 이러한 용기에 장착된 관을 통하여 질소나 아르곤과 같은 운반기체를 유입 되도록 하면 솔레노이드 밸브가 열릴시 운반기체로 말미암아 반응물 기체의 중앙반응기로의 유입이 더욱 용이해진다.(참조: 도 1(C),1(D))

- 48> 고분자 입체 구조는 상술한 과정에 의해 기질상에 두껍게 형성된 고분자 층을 날카로운 칼을 이용하여 기질로부터 분리시키거나, 적합한 용액 (HF 용액)에 함침시켜 기질을 분해함으로써 얻을 수 있다.
- 49> 이렇게 제조된 단일 방향으로 정렬된 주형 내에서 제올라이트 또는 유사 분자체의 결정이 성장되면, 단일 방향으로 배향된 제올라이트 결정이 제조된다.
- 50> 제올라이트 또는 유사 분자체의 결정의 성장은, 단일 방향으로 정렬된 주형을 제올라이트 또는 유사 분자체의 전구체 (precursor) 물질의 염기성 또는 산성의 겔 또는 졸에 함침시킨 다음 숙성시켜 이루어진다. 따라서, 본 발명의 방법은 보다 구체적으로, (a) 단일 방향으로 정렬된 주형을 제올라이트 또는 유사 분자체의 전구체 (precursor) 물질의 염기성 또는 산성 (바람직하게는, 염기성)의 겔 또는 졸에 함침시키는 단계; 그리고 (b) 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계를 포함한다.
- <51> 일반적으로 제올라이트 및 유사 분자체들은 염기성 조건 하에 합성 및 결정화되며, MCM, SBA, MSU 및 KIT와 같은 메조포러스 실리카는 산성 또는 염기성 조건 하에서 합성 및 결정화된다.
- <52> 상기한 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계는 수열반응을 통해 실시하는 것이 바람직하다.
- <53> 본 발명에 의해 제조되는 제올라이트 또는 유사 분자체의 종류는 제한되지 않으며, 사용되는 전구체에 따라 결정될 수 있다. 상기 제올라이트 또는 유사 분자체의 예는 다음과 같다:

- 54> (i) MFI 구조를 갖는 제올라이트 및 유사분자체 (ZSM-5, 실리카라이트-1, TS-1 그리고 전이금속이 부분적으로 치환된 메탈로-실리카라이트-1 등)
- 55> (ii) MEL 구조를 갖는 제올라이트 및 유사분자체 (ZSM-11, 실리카라이트-2, TS-2 그리고 전이금속이 부분적으로 치환된 메탈로-실리카라이트-2 등)
- 56> (iii) 제올라이트 A, X, Y, L, 베타, 모르데나이트 및 페리에라이트
- 57> (iv) 메조포러스 실리카 (MCM 계열, SBA 계열, MSU 계열, KIT 계열)
- 58> (v) 기타 수열합성을 통해 생성되는 제올라이트 및 메조포러스 실리카를 포함하는 유사 분자체.
- 59> 본 발명에 이용되는 제올라이트 또는 유사 분자체의 전구체는, 예컨대, 실리카라이트-1의 결정을 얻고자 하는 경우에는 테트라프로필암모늄 하이드록사이드와 테트라에틸 오소실리케이트; ZSM-5 제올라이트의 경우에는, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸 오소실리케이트 및 소듐 알루미늄에이트; TS-1 형 분자체의 경우에는, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸 오소실리케이트 및 티타늄테트라이소프로폭사이드; 메탈로-실리카라이트-1 형 분자체의 경우에는, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸 오소실리케이트 및 금속염; MEL 형태의 구조를 갖는 제올라이트 및 유사 분자체의 경우에는, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 및 테트라에틸 오소실리케이트; 베타 제올라이트의 경우에는, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸 오소실리케이트 및 소듐 알루미늄에이트; 제올라이트-A의 경우에는, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드 및 실리카졸; 제올라이트-Y의 경우에는, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드 및 테트라에틸 오소실리케이트; 그리고 MCM-41계열 메조포러스 실리카의 경우,

테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 테트라에틸 오소실리케이트이다.

- 60> 상술한 방법에 의해 제조된 제올라이트 초결정은 단일 방향으로 배향된 구조를 갖게 된다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 단일방향으로 배향되어 있고 형성된 채널이 동일한 배향성을 나타내는 구조를 갖는 단일방향으로 배향된 제올라이트 초결정을 제공한다.
- 61> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 제올라이트 초결정은 공간적으로 a축, b축 또는 c축으로 정렬되어 있는 배향성을 갖는다. 상기 배향성은 초결정의 제조에 이용되는 고분자의 종류, 제조 조건 등을 변화시켜 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 제올라이트 초결정은 2차원 또는 3차원 구조를 갖을 수 있다.
- 62> 본 발명의 제올라이트 초결정은, 성장방향이 조절된 단일 배향성 제올라이트의 미세 입자들로 이루어져 있고, 밀집 집합구조 형태를 나타내며, 제올라이트 세공들의 나노 네트워크 시스템을 구현한다.
- 63> 이러한 단일 배향성의 제올라이트 초결정은 본 발명자들에 의해 최초로 개발된 것이다. 종래의 제올라이트는 무질서하게 배열되어 있어, 그 응용성이 제한적이지만, 본 발명의 제올라이트는 이러한 문제점을 획기적으로 개선함으로써 제올라이트 및 유사분자체의 이용 효율을 극대화할 수 있다.
- 64> 본 발명의 이점 및 응용성을 요약하면 다음과 같다:

- 35> (a) 본 발명에 의해 제조된 정렬되어 배향된 고분자 박막은 기질에 일정한 방향으로 이들의 주축들이 늘어서 있기 때문에, 필름의 두께와 고분자 종류에 따라서 각기 다른 색의 빛을 반사시키며 결정들이 그 안에서 성장할 경우에는 성장 방향을 조절할 수 있다.
- 66> (b) 본 발명에 의거해 제조된 성장방향이 조절되어 정렬된 제올라이트 및 유사분자체의 결정의 어레이는 제올라이트가 가지고 있는 미세 세공이 방향성을 가지고 서로 연결되어 있기 때문에, 나노 반응용기로서의 효율을 극대화시킬 수 있다.
- 67> (c) 정렬되어 배향된 고분자 주형의 종류를 변화시켜 제올라이트 및 유사분자체 결정의 배향을 자유 자재로 조절할 수 있으므로 무작위로 적층된 제올라이트 분말보다 상품가치가 현저하게 높아진다.
- 68> (d) 주형으로 사용된 폴리우레탄 등의 여러 고분자 물질들의 가격도 매우 저렴하기 때문에 생산 원가가 높지 않다.
- 69> (e) 매우 다양한 종류의 고분자 주형 물질들이 존재하며 이들 또한 구입이 매우 용이하므로 다양한 용도의 제올라이트 및 유사분자체의 결정을 제조할 수 있다.
- 70> (f) 성장방향이 조절되어 정렬된 본 발명의 제올라이트 및 유사 분자체의 결정의 어레이는 접착제를 사용하지 않고 합성과 동시에 생성이 되므로 세공이 막힐 염려도 없고, 미세 세공들의 연결이 방향성을 가지고 배열되어 있으므로, 제올라이트 및 유사분자체의 이용 효율이 사실상 100%까지 증가하게 된다.
- 71> (g) 본 발명의 어레이를 구성하는 제올라이트 및 유사체는 미세 세공들이 방향성을 가진 형태로 연결되어 있기 때문에 분자들이 쉽게 제올라이트 미세 세공 속으로 들어가고, 또한 짧

은 시간 안에 세공을 빠져 나올 수 있어서 세공 내의 분자 확산이 전체 반응속도를 저하시키지도 않으며 나노 반응용기로서의 역할을 충분히 해낼 수 있다.

<72> (h) 단일 방향으로 정렬된 미세 세공들의 크기 및 형태는 제올라이트 및 유사 분자체의 종류와 주형물질의 분해속도에 따라서 변화시킬 수 있으므로, 폴리우레탄 및 관련 고분자 주형들을 다양한 합성 젤에 넣고 반응을 시키면 여러 용도의 제올라이트 및 유사분자체 결정을 형성할 수 있다.

<73> (i) 제올라이트 및 유사분자체 결정의 어레이의 두께는 주형물질의 두께를 변화시킴에 의해 쉽게 변화시킬 수 있으므로 원하는 정도의 세공 내 분자확산 속도와 기계적 강도를 조절할 수 있다.

<74> (j) 기질의 형태를 변화시키면 제올라이트 및 유사분자체 초결정의 3차원적인 모양과 크기 조절이 매우 용이하므로, 필요한 반응기의 구조에 적합하게 설계하여 손쉽게 충전시킬 수 있어서 반응기에 알갱이 상태로 충전하고 제거하는 번거로움이 없다.

<75> (k) 제올라이트 및 유사분자체 결정의 제조과정이 매우 간단하고, 시간이 오래 걸리지 않으며, 얻어지는 제올라이트 및 유사분자체 결정의 순도가 높다.

<76> (l) 제조방법의 재현성이 매우 높고, 주형 물질의 가격이 저렴하고 또한 주형을 대량으로 확보하기가 용이하다.

<77> (m) 본 발명의 제올라이트 및 유사분자체 결정은 촉매, 촉매담체, 흡착제, 이온교환제 그리고 흡수제 등과 같은 광범위한 기존의 제올라이트 및 유사분자체가 사용되는 모든 용도에 이용할 수 있으며, 특히 미세 세공들의 정렬을 통해서 내포된 다양한 분자, 반도체 양자점 및 양자선, 분자 회로, 감광장치, 발광체, 비선형 광학물질, 레이저 발광소자들의 정렬을 유도할

수 있으므로 나노크기의 입자들이 가지는 특이한 현상 및 레이저 빛의 무한대 파장까지의 선택적인 분리를 가능하게 할 수 있어서, 산업계 및 학술 연구분야에서 신기원이 될 것이다.

<78> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

<79> 실시예 1: 정렬되어 배향된 고분자 박막의 제조

<80> 기질 (예: 실리콘 웨이퍼, 10 x 10 mm; 유리판, 18 x 18 mm)을 도 1에 나타난 중앙 반응용기 내에 위치시키고, 고분자들의 단량체들을 2개의 유리 반응용기에 각각 충전시켰다. 반응에 들어가기 전에 2개의 유리 용기와 기질이 위치해 있는 중앙 반응용기 내부를 진공 (10^{-2} torr) 상태가 되도록 조절하고, 각각의 솔레노이드 밸브를 모두 닫은채 장치가 위치해 있는 오븐의 온도를 상승시켰다. 이때, 오븐의 온도는 각각의 고분자 단량체들의 종류에 따라 다른데, 보통 2개의 단량체의 기화온도 보다 30°C 높은 온도로 유지시켰다. 예를 들어 왼쪽 유리용기 (1번 용기)에 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트 (b.p. 260°C at 760 torr)를 채우고 오른쪽 유리용기 (3번 용기)에 2-부틴-1,4-다이올 (b.p. 238°C at 760 torr)을 일정량 채운후 용기내 압력을 10^{-2} torr로 감압한 후, 오븐의 온도를 120°C 로 가열하였다.

<81> 온도가 평형상태에 도달하면 30분 후에 반응을 시작하게 되는데, 먼저 왼쪽 용기의 솔레노이드 밸브 (1번 밸브)를 열어서 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트 (PDI, Aldrich)를 1초간 분

사시키고, 밸브를 모두 닫은 채 30초 동안 기질 위의 하이드록시기 (-OH)와 우레탄(-NH-CO-O-) 반응을 시켰다. 이어, 45초 동안 진공펌프에 연결된 솔레노이드 밸브 (2번 밸브)를 열어 미반응된 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트를 제거시키고 오른쪽 용기의 솔레노이드 밸브 (3번 밸브)를 열어 2-부탄-1,4-다이올 (BDO, Aldrich)을 10초간 분사시켰다. 그런 다음, 밸브를 모두 닫은 채 30초 동안 기질 위에 연결된 PDI의 이소시아네이트기(-N=C=O)와 우레탄 (-NH-CO-O-)반응을 시키고 미반응된 BDO를 2번 밸브를 열어 45초간 제거시켰다. 이러한 일련의 과정을 1층으로 정의하고, 3개의 솔레노이드 밸브를 외부 조절장치로 작동시켜서 정렬되어 배향된 100층, 500층 및 1000층의 폴리우레탄 박막을 제조하였다.

<82> 이러한 일련의 과정을 통하여 다양한 고분자 단량체들을 정렬되어 배향된 형태의 고분자 박막으로 기질 위에 생성시켰고, 기질의 종류를 변화시켜서 여러 형태의 구조체 위에 정렬되어 배향된 다양한 종류의 고분자 박막을 형성시킬 수 있었다.

<83> 도 2에서 볼 수 있듯이, 100층(A), 500층(B) 및 1000층(C)의 폴리우레탄 박막의 두께는 각각 95 nm, 360 nm 및 610 nm 이었다.

<84> 또한, 도 3A에서 확인할 수 있듯이, 본 실시예에서 제조된 폴리우레탄 박막에 대한 산란-반사 푸리에변환 적외선 (diffuse reflectance Fourier-Transform infrared: FT-IR) 스펙트럼에서, 폴리우레탄의 특징적인 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 스트레칭 밴드가 3318, 2959, 1735 및 1107 cm^{-1} 에서 각각 관찰되었다. 도 3A의 내부 그래프에서 볼 수 있듯이, N-H 및 C=O 에 해당하는 스트레칭 밴드의 세기는 층수가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 본 실시예에서 사이클 수가 증가함에 따라 고분자 박막의 두께도 증가함을 보여주는 것이다.

<85> 한편, 도 3B의 편광 빔각(grazing angle) FT-IR 스펙트럼은, 편광면과 기질 사이의 이면각이 0 (p-편광)에서부터 90° (s-편광)으로 증가함에 따라 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 스

트레칭 밴드의 세기가 감소함을 보여주며, 이는 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 결합이 기질면에 대하여 수평으로 배향되어 있음을 나타내는 것이다.

- 86> FT-IR 스펙트럼은 Jasco FT-IR 620 스펙트로미터 (Jasco, Japan)를 이용하여 측정하였고, 편광 빔각(grazing angle) FT-IR 스펙트럼은 편광기가 장착된 Spectra-Tech 빔각(grazing angle) 보조기 (모델 0014-051, Spectra-Tech)를 이용하여 상기 Jasco FT-IR 620 스펙트로미터로 측정하였다.
- 87> 도 5는 도 3의 적외선 분광자료를 기초로 하여 추정되는 본 실시예의 폴리우레탄 박막의 정렬 상태이다. 도 5A에서는 N 상의 H 원자 및 C=O 단위 내의 O 원자 사이의 수소 결합이 이루어짐을 나타내고, 도 5B는 N-H, C-H, C=O 및 C-O 결합의 수평적인 배향성을 보여준다.
- <88> 한편, 비교예로서, 에틸 아세테이트 내에 분산된 폴리-(PDI-BDO) 파이버의 슬러리를 실리콘 웨이퍼 위에 회전 분사 (spin-coating)시켜 실리콘 웨이퍼에 도포된 무질서하게 배향된 폴리우레탄 박막을 제조하였다. 단일방향으로 일정하게 배향된 폴리우레탄 박막과는 상이하게, 회전 분사시켜 도포된 폴리우레탄 박막은 이면각에 관계 없이 FT-IR 세기가 거의 일정하게 유지되었다. 이는 회전분사시켜 도포된 폴리우레탄 박막은 박막내에서 무질서하게 배열되어 있음을 나타내는 것이다.

<89> 실시예 2: 정렬되어 배향된 고분자 입체의 제조

<90> 실시예 1에서 제조한 정렬되어 배향된 고분자 박막을 희석된 HF 용액에 침시키고, 기질로 사용되었던 유리를 녹여내었다. 잔존하는 고분자 입체를 2차 증류수를 사용하여 수회 세척하고 상온에서 서서히 건조시켰다.

<91> 실시예 3: 유기 또는 유기금속 화합물의 결정 제조

<92> 유기 또는 유기금속 화합물 (예: 1,3-디페닐우레아, 페닐페닐카르바메이트, 2-(벤조일옥시)에틸 페닐카르바메이트 등의 우레아; 우레탄; 에스테르를 함유하는 분자 단량체)을 110℃로 가열하면서 톨루엔에 과량 녹이고 이를 3시간 동안 끓였다. 반응 후 상온에서 서서히 식혀주고 그 내부에 잔존하는 결정들을 분리한 다음, 톨루엔으로 수회 세척하고 2차 증류수로 다시 세척한 후 상온에서 서서히 건조시켰다.

<93> 도 7에서 확인할 수 있듯이, 본 실시예에서 제조된 유기 및 유기금속 화합물의 결정들은 단결정 (single crystal)에서 발견할 수 있는 투명함과 광택이 관측되었고, 이는 확대하여 관측해도 균일한 표면을 가지고 있음이 관찰되었다.

<94> 실시예 4: 정렬되어 배향된 고분자 주형 또는 유기 또는 유기금속 화합물의 결정 속에서 성장 방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정의 제조

<95> MFI 형태의 구조를 갖는 제올라이트 합성의 주형물질인 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 (tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH, ACROS)의 1몰 용액 10 g을 증류수 30 g과 혼합한 다음, 실리콘원 (source)인 테트라에틸 오소실리케이트 (tetraethyl orthosilicate, TEOS, Aldrich) 9.78 g을 혼합하고 잘 교반하여 완전히 가수분해시켰다. 이렇게 하여 얻어진 무색

의 투명한 실리카라이트-1 합성용 젤 40 ml와 실시예 1-3에서 제조된 고분자 박막, 고분자 입체 또는 유기 또는 유기금속 화합물의 결정을 압력 반응용기에 같이 넣고 180℃로 설정된 오븐 안에서 수열반응을 2시간 동안 진행시켜 실리카라이트-1을 합성하였다.

96> 반응이 종료된 다음, 용기내의 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정을 증류수로 수회 세척하고 120℃ 오븐에서 10분간 건조시켰다. 건조후 물리적으로 흡착된 실리카라이트들은 100 kPa 세기의 질소가스로 5초간 불어 제거시켰다.

97> 하이드록시기로 활성화된 보통의 기질 표면에서는 b축으로 결정이 성장하려는 현상이 강하지만, 본 실시예에 의해서는 c축으로 성방 방향이 조절되어 밀집된 형태로 실리카라이트-1 초결정 필름을 수득할 수 있었다.

98> 도 8A의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이, 기질인 유리판의 평균 크기 370 x 200 x 500 nm의 실리카라이트-1 결정들의 밀집된 2D 어레이에 의해 도포되어 있음을 알 수 있다. 흥미롭게는, 횡단면의 SEM 사진인 도 8B에서, 실리카라이트-1 결정들의 대부분은 기질면에 대하여 c축으로 정렬되어 있음을 알 수 있다. 이와는 반대로, 고분자 주형물질을 사용하지 않은 경우, 기질에 대해 b축으로 성장하는 경향이 강하다 (도 8C).

99> X-선 분말 회절 분석 결과, 도 8D에서, 6° 및 19° 사이의 2θ지역내에서 8.00°, 8.90°, 13.30°, 14.00°, 16.00° 및 17.75°에서 각각 14, 25, 100, 83, 8 및 12의 강도로 회절 피크가 관찰된다. 상기 회절 피크는 기질에 수직으로 배향된 각각 (101), (200), (002), (102), (202) 및 (400) 면으로부터 유래된 것을 반영한다. 해당되는 결정 배향은 도 8D에 나타나 있다. 무작위적으로 배향된 분말의 상대적인 반사 강도 (I)를 고려하면, 각각의 배향에 대한 기여도는 각각 1, 4, 72 및 23%이다. 따라서, 결정의 72%는 기질면에 대해 c축, 나머지 28%

는 상향으로 27° (23%), 45° (1%) 및 90° (4%) 정도 기울어져 있음을 파악할 수 있다. 이와 같은 결정의 기울어짐은 제올라이트 초결정위에 침전된 무작위 응집된 결정을 제거하는 과정에서 발생한 것이다. 한편, 고분자 주형물질을 사용하지 않은 경우 (bare glass) 2θ 지역내에서 9.00° 및 17.95° 에서 각각 회절 피크가 관찰되었고, 이는 b축으로 배향되어 있음을 보여준다.

00> 결정의 모양 및 크기는 합성 젤 내의 TPAOH의 양을 변화시킴으로써 용이하게 변화시킬 수 있다. 예를 들어, 날카로운 모서리를 갖는 보다 큰 결정 ($550 \times 200 \times 900 \text{ nm}$)은 합성 젤의 염기성을 조금 감소시켜 얻을 수 있었다 (참조: 도 8E). 반대로, 둥근 형상의 보다 작은 결정 ($250 \times 170 \times 300 \text{ nm}$)은 합성 젤의 염기성을 조금 증가시켜 얻을 수 있었다 (참조: 도 8F). 특히, 도 8F의 결과는 본 발명에 의해 단일 배향성의 제올라이트 초결정의 3D 어레이가 얻어질 수 있음을 보여준다.

101> 한편, 도 9에서 확인할 수 있듯이, 무질서한 폴리우레탄 박막을 주형으로 사용하여 제조된 실리카라이트-1 초결정은 무질서하게 응집된 결정체만을 제공한다.

102> 상술한 실험 결과를 바탕으로 하여, 본 발명자들은 다음과 같은 기전을 제안할 수 있었다: 단일 방향으로 정렬된 폴리우레탄이 TPAOH에 의해 가수분해되고, 가수분해물 (예컨대, 페닐렌디아민 및 BDO, 또는 페닐렌디아민, 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜)은 점성이 높은 고밀도 합성 젤에서 균일한 정렬을 유지한다. 합성 젤 내의 TPA^+ 가 혼입된 1~2 nm 크기의 제올라이트 핵들은 기질에 대해 a축 또는 c축

의 배향성을 갖고 단일 방향으로 정렬된 상기 유기층에 들어가며, 상기 배향성은 가수분해물의 종류에 따라 결정된다. 제올라이트 핵 및 주위의 정렬된 유기물은 정돈된 유기-무기 복합체를 형성한다. 유폐된 제올라이트 핵 사이에 교호 결합이 형성되며, 이 때 서서히 가수분해 유기물이 모액으로 방출되며 특정한 배향성을 갖는 잘 정돈된 제올라이트 초결정체를 형성하게 한다.

103> 한편, 상술한 기전을 뒷받침하기 위하여, 고분자 주형층을 반응시간 1시간 20분 (180℃)의 중간 중합체로 제조하였고, 생성된 고분자 주형층은(고분자 주형층의 중간 중합체는) 탄소, 산소 및 실리콘이 42:38:20으로 구성되어 있었다. 이와 같은 사실은 상기 주형층이 폴리우레탄의 가수분해물 과 실리콘 함유물질 즉, 제올라이트 핵으로 구성되어 있음을 보여주는 것이다 (참조: 도 11 및 12).

104> 실시예 5: 정렬되어 배향된 나일론, 폴리아미드, 폴리아마이드이미드 또는 요소 필름 내에서 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정의 제조

105> 본 실시예에서의 제조방법은 실시예 4와 유사하나, 나일론, 방향족 또는 지방족 폴리아미드, 폴리아마이드이미드 또는 요소와 같은 고분자들을 정렬되어 배향된 형태로 기질 위에 형성시킨 것으로 대체하여 주형으로 사용한다는 것이 다르다.

106> 정렬되어 배향된 고분자 주형체는 그 안에서 제올라이트 및 유사분자체 결정들이 성장할 때 주형으로 작용하므로 고분자가 정렬되어 배향된 형태라는 구조적인 차이점과 더불어 분자구조 및 결합의 변화에 의해서 성장방향이 지배를 받게된다. 물론 고분자 필름이 결정성장시 가

수분해되어 유기 아민 또는 암모늄 염을 생성시켜야 하며, 그 분해 속도도 결정의 성장속도와 비슷해야 한다.

- 07> 정렬되어 배향된 나일론, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드 또는 요소 필름을 상기 실시예 1에 기재된 방법과 유사한 방법에 따라 제조하였다.
- 08> 실시예 1에 기재된 장치에서 오른쪽 유리용기 (3번 용기)에 2-부탄-1,4-다이올 (에스테르기가 없는 다이올) 대신 1,4-페닐렌 다이아민 (PDA, Aldrich)을 적당량 넣고 반응에 들어가기 전에 두개의 유리 용기와 기질이 위치해 있는 중앙 반응용기 내부를 진공 (10^{-2} torr) 상태가 되도록 조절하였다. 각각의 솔레노이드 밸브를 모두 닫은채 장치가 위치해 있는 오븐의 온도를 120°C 로 가열하였다. 이 이후의 제조방법은 실시예 1과 유사하게 실시하여 정렬되어 배향된 폴리 우레아(요소) 주형을 제조하였다.
- 109> 이렇게 제조된 필름을 이용하여 실시예 4에 기재된 제조방법에 따라 실리카라이트-1의 합성 젤과 함께 반응을 진행하였다. 최종적으로, 성장방향이 조절된 실리카라이트-1 초결정을 수득할 수 있었다.
- 110> 하이드록시기로 활성화된 보통의 기질 표면에서는 b축으로 결정이 성장하려는 현상이 강하지만, 본 실시예에서는 c축으로 성장방향이 조절되어 밀집된 형태로 실리카라이트-1 초결정을 얻을 수 있었다. 상기 정렬되어 배향된 나일론, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 또는 요소 필름의 경우, 그 가수분해 속도는 정렬되어 배향된 폴리우레탄의 경우보다 느리므로 $50-160^{\circ}\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도범위에서 3-5시간의 긴 시간동안 결정을 성장시켜 얻었다.

- 11> 실시예 6: 에스테르기가 내포되고 정렬되어 배향된 고분자 주형 또는 유기 및 유기금속 화합물의 결정 내에서 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정의 제조
- 12> 본 실시예에서의 제조방법은 실시예 4와 유사하나, 에스테르기가 내포된 폴리우레탄을 실시예 1에 기재된 방법을 이용하여 정렬되어 배향된 형태로 기질 위에 형성시킨 것을 주형으로 사용한다는 점이 다르다.
- 13> 실시예 1에 기재된 장치에서 오른쪽 유리용기 (3번 용기)에 2-부틴-1,4-다이올 (에스테르기가 없는 다이올) 대신 에스테르기가 내포된 테레프탈릭엑시드 비스-2-하이드록시에틸에스테르 (terephthalic acid bis-(2-hydroxy ethyl)ester: TBE)를 적당량 넣고 반응에 들어가기 전에 두개의 유리 용기와 기질이 위치해 있는 중앙 반응용기 내부를 진공 (10^{-2} torr) 상태가 되도록 조절하였다. 각각의 솔레노이드 밸브를 모두 닫은채 장치가 위치해 있는 오븐의 온도를 180°C 로 가열하였다. 이 이후의 제조방법은 실시예 1과 유사하게 실시하여 정렬되어 배향된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 주형을 제조하였다.
- 114> 이렇게 제조한 정렬되어 배향된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 필름을 실시예 4에 기재된 방법에 따라 수열반응을 진행시켜, a축으로 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정을 수득하였다. 이와 같은 배향성은 X-선 분말 회절 (XRD) 분석을 통하여 확인하였다. 또한, 기질의 종류를 변화시켜서 여러 형태의 구조체 위에 a축으로 성장방향이 조절되어 정렬된 실리카라이트-1 초결정을 형성시킬 수 있었다.
- 115> 도 4A에서 확인할 수 있듯이, 본 실시예에서 제조된 에스테르기가 내포된 폴리우레탄 박막에 대한 산란-반사 푸리에 변환 적외선 (diffuse reflectance Fourier-Transform infrared: FT-IR) 스펙트럼에서 폴리우레탄의 특징적인 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 스트레칭 밴드가 3320 , 2962 , 1728 및 1108 cm^{-1} 에서 각각 관찰되었다. 한편, 도 4B의 편광 빗각(grazing

angle) FT-IR 스펙트럼은, 편광면과 기질 사이의 이면각이 0 (p-편광)에서부터 90° (s-편광)으로 증가함에 따라 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 스트레칭 밴드의 세기가 감소함을 보여주며, 이는 N-H, C-H (지방족), C=O 및 C-O 결합이 기질면에 대하여 수평으로 배향되어 있음을 나타내는 것이다.

<116> 또한, 도 10B에서 볼 수 있듯이, 본 실시예의 실리카라이트-1 초결정에 대한 X-선 회절 피크는 8.90°, 17.75°, 26.70°, 36.0° 및 45.30°에서 관찰되었고, 이는 모든 결정들이 기질면에 대해 a축으로 정렬되어 있음을 보여주는 것이다. 이와 같은 결과는 제올라이트 초결정체의 결정들의 배향은 고분자 주형의 특성 및 종류를 변화시킴으로써 변화시킬 수 있음을 나타내는 것이다.

<117> 실시예 7: 주사형 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 분석

<118> 상기 실시예에 따라 제조된 성장방향이 조절되어 정렬된 제올라이트 및 유사분자체의 초결정 위에 약 15 nm 두께로 백금/팔라듐 코팅을 하고 주사형 전자 현미경 (Hitachi S-4300 FE-SEM)을 이용하여 SEM 이미지를 얻었다.

<119> 실시예 8: X-선 분말 회절 (XRD) 분석

<120> 상기 실시예에 따라 제조된 성장방향이 조절되어 정렬된 제올라이트 및 유사분자체 초결정의 결정 성장 방향을 규명하기 위해, CuK α X-선을 사용하는 X-선 회절기 (Rigaku 회절기 D/MAX-1C, Rigaku)를 이용하여 X-선 분말 회절 패턴을 얻었다.

- 21> 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【발명의 효과】

- 122> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법 및 고분자 박막 및 고분자 입체 구조의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정을 제공한다. 본 발명의 제올라이트 초결정은 단일 방향으로 배향된 구조를 갖고 있어, 무작위적으로 배열된 종래의 제올라이트의 문제점을 극복하고, 그 응용성을 극대화할 수 있다.

<123> 참고 문헌

- <124> 1. G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 28, 359 (1989).
- <125> 2. G. A. Ozin, A. Stein, G. D. Stucky, J. P. Godber, J. Inclusion Phenom. 6, 379 (1990).
- <126> 3. M. Borja, P. K. Dutta, Nature 362, 43 (1993).
- <127> 4. M. Sykora, J. R. Kincaid, Nature 387, 162 (1997).
- <128> 5. Y. Kim et al., J. Phys. Chem. 101, 2491 (1997).



- 29> 6. D. R. Rolison, C. A. Bessel, *Acc. Chem. Res.* 33, 737 (2000).
- 30> 7. N. Herron et al., *J. Am. Chem. Soc.* 111, 530 (1989).
- 31> 8. T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1737 (1989).
- 32> 9. G. Grubert, M. Stockenhuber, O. P. Tkachenko, M. Wark, *Chem. Mater.* 14, 2458 (2002).
- 133> 10. G. Calzaferri et al., *J. Mater. Chem.* 12, 1 (2002).
- 134> 11. S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 2986 (1988).
- 135> 12. U. Vietze et al., *Phys. Rev. Lett.* 81, 4628 (1998).
- 136> 13. M. E. Davis, *Nature* 417, 813 (2002).
- 137> 14. J. S. Park, G. S. Lee, Y.-J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13366 (2002).
- 138> 15. G. S. Lee, Y.-J. Lee, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9769 (2001).
- 139> 16. S. Y. Choi, Y.-J. Lee, Y. S. Park, K. Ha, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5201 (2000).
- 140> 17. S. Mann, *Nature* 365, 499 (1993).
- 141> 18. E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Eng. Mater.* 4, 461 (2002).
- 142> 19. L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 153 (1992).
- 143> 20. S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* 7, 689 (1997).
- 144> 21. Y.-J. Lee, J. S. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* 13, 1259 (2001).

- 45> 22. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, Introduction to spectroscopy (Saunders College Publishing, Orlando, 1996).
- 46> 23. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites (Elsevier, Amsterdam, 2001).
- 47> 24. C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. Phys. Chem. 103, 11021 (1999).
- 48> 25. C. E. A. Kirschhock, S. P. B. Kremer, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. Phys. Chem. 106, 4897 (2002).
- 49> 26. J. H. Koegler, H. van Bekkum, J. C. Jansen, Zeolites 19, 262 (1997).
- 50> 27. J. Caro et al., Adv. Mater. 4, 273 (1992).
- 51> 28. S. Feng, T. Bein, Nature 368, 834 (1994).
- 52> 29. S. Feng, T. Bein, Science 265, 1839 (1994).
- 53> 30. J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, Nature 398, 495 (1999).
- 54> 31. V. Burtman, A. Zelichenok, S. Yitzchaik, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2041 (1999)

【특허청구범위】

【청구항 1】

단일 방향으로 정렬된 주형 내에 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 주형은 고분자 박막, 고분자 입체 구조, 유기 화합물의 결정 또는 유기금속 화합물의 결정인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 주형으로서의 고분자 박막 및 고분자 입체는 산성 또는 염기성의 조건 하에서 아민기를 방출하는 고분자를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 제올라이트 또는 유사 분자체는 다음으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

- (i) MFI 구조를 갖는 제올라이트 및 유사분자체;
- (ii) MEL 구조를 갖는 제올라이트 및 유사분자체;

- (iii) 제올라이트 A, X, Y, L, 베타, 모테나이트 및 페리에라이트; 그리고
- (iv) 메조포러스 실리카.

【청구항 5】

다음의 단계를 포함하는 단일 방향으로 정렬된 고분자 박막의 제조방법:

- (a) 2 종 또는 그 이상의 반응물 중 제 1 차 반응물을 기질이 위치해 있는 반응기에 주입하여 상기 제 1 차 반응물 및 상기 기질 표면의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계;
- (b) 제 2 차 반응물을 상기 반응기에 주입하여 제 2 차 반응물의 작용기와 제 1 차 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계;
- (c) 만일, 반응물이 2종 이상인 경우에는 나머지 반응물 각각을 순차적으로 상기 반응기에 주입하여 그 반응물의 작용기와 직전 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계; 및
- (d) 제 1 차 반응물의 작용기는 최종 반응물의 작용기와 공유결합이 이루어지도록 하여서 상기 단계 (a)-(c)를 순차적으로 반복하는 단계.

【청구항 6】

다음의 단계를 포함하는 단일 방향으로 정렬된 고분자 입체 구조의 제조방법:

(a) 2 종 또는 그 이상의 반응물 중 제 1 차 반응물을 기질이 위치해 있는 반응기에 주입하여 상기 제 1 차 반응물 및 상기 기질 표면의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계;

(b) 제 2 차 반응물을 상기 반응기에 주입하여 제 2 차 반응물의 작용기와 제 1 차 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계;

(c) 만일, 반응물이 2종 이상인 경우에는 나머지 반응물 각각을 순차적으로 상기 반응기에 주입하여 그 반응물의 작용기와 직전 반응물의 작용기 사이에 공유결합이 이루어지도록 하는 단계;

(d) 제 1 차 반응물의 작용기는 최종 반응물의 작용기와 공유결합이 이루어지도록 하여서 상기 단계 (a)-(c)를 순차적으로 반복하는 단계; 및

(e) 상기 고분자 박막에 결합된 기질을 제거하는 단계.

【청구항 7】

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 기질은 유리, 석영, 운모, ITO (indium tin oxide) 유리 또는 전극, 실리콘 웨이퍼, 금속산화물, 다공성 산화물, 다공성 알루미나 및 다공성 스테인레스 스틸로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

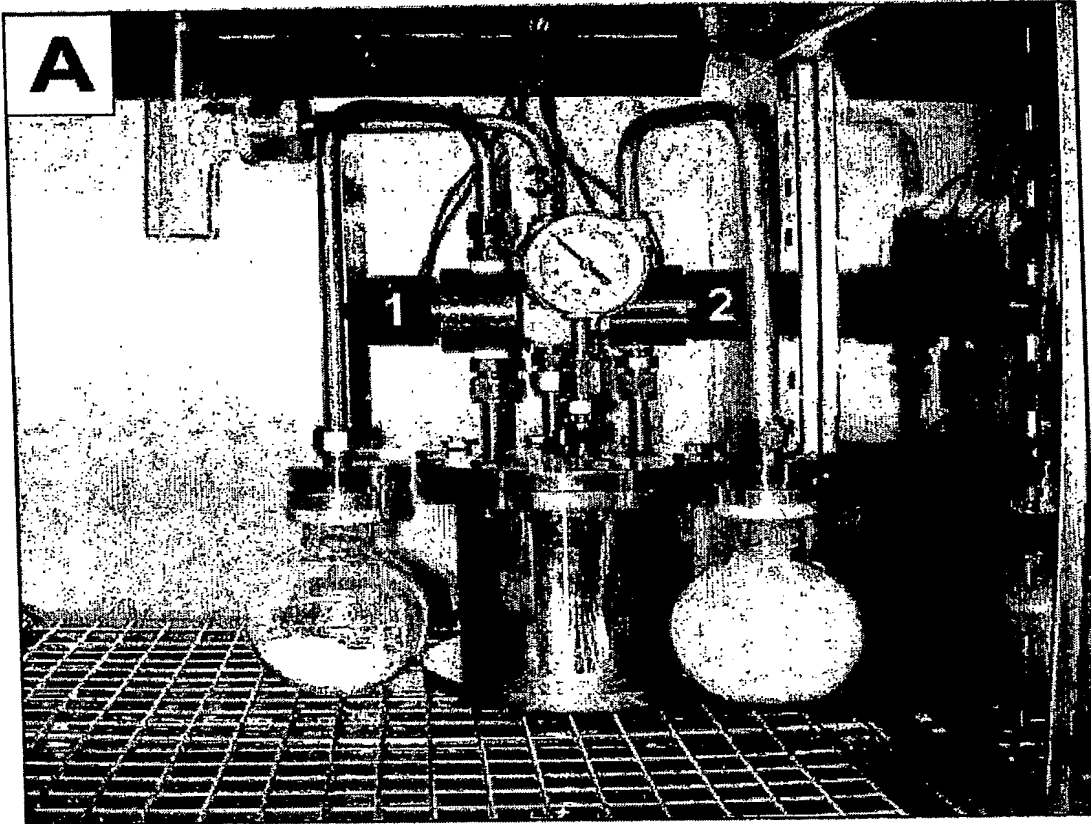
단일방향으로 배향되어 있고 형성된 채널이 동일한 배향성을 나타내는 구조를 갖는 단일 방향으로 배향된 제올라이트 초결정.

【청구항 9】

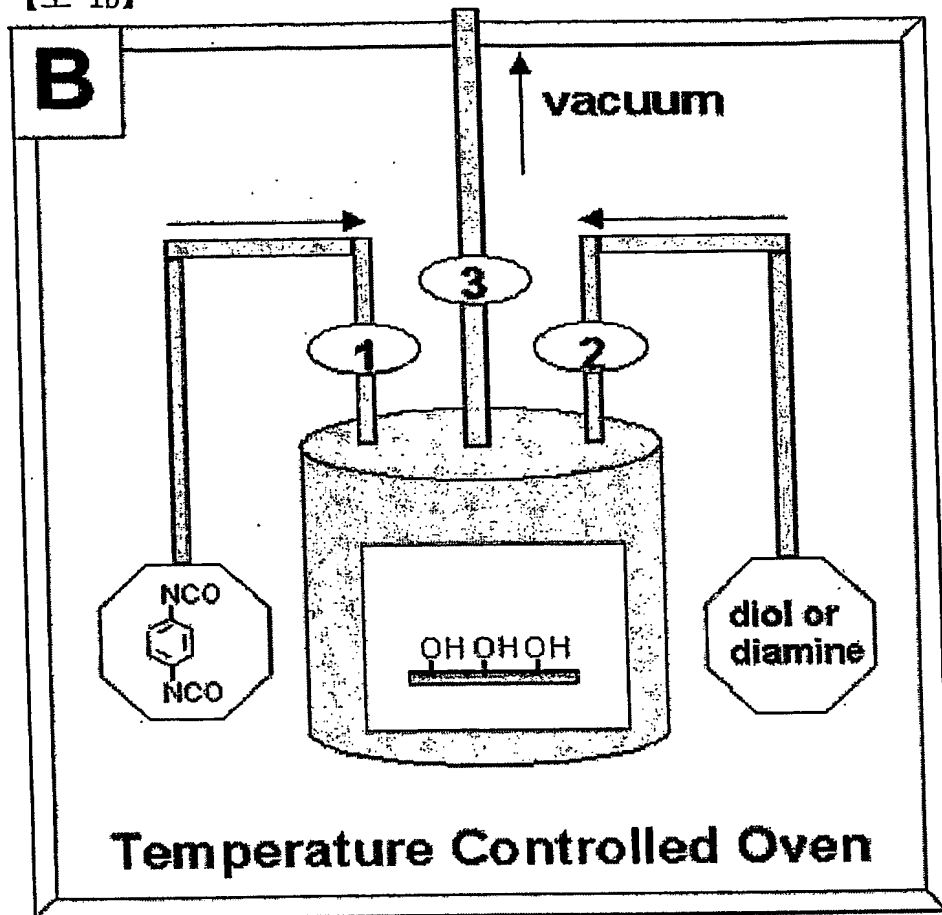
제 8 항에 있어서, 상기 제올라이트 초결정은 상기 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 제올라이트 초결정.

【도면】

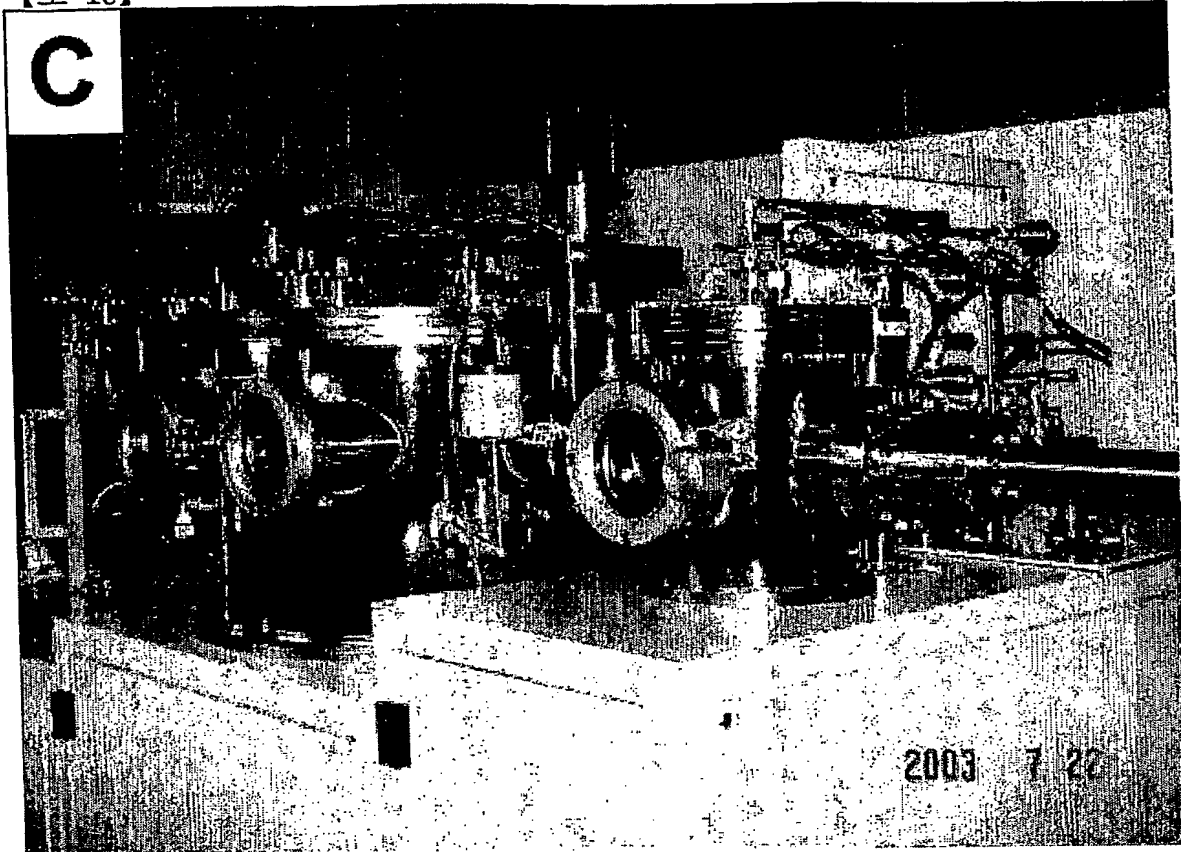
【도 1a】



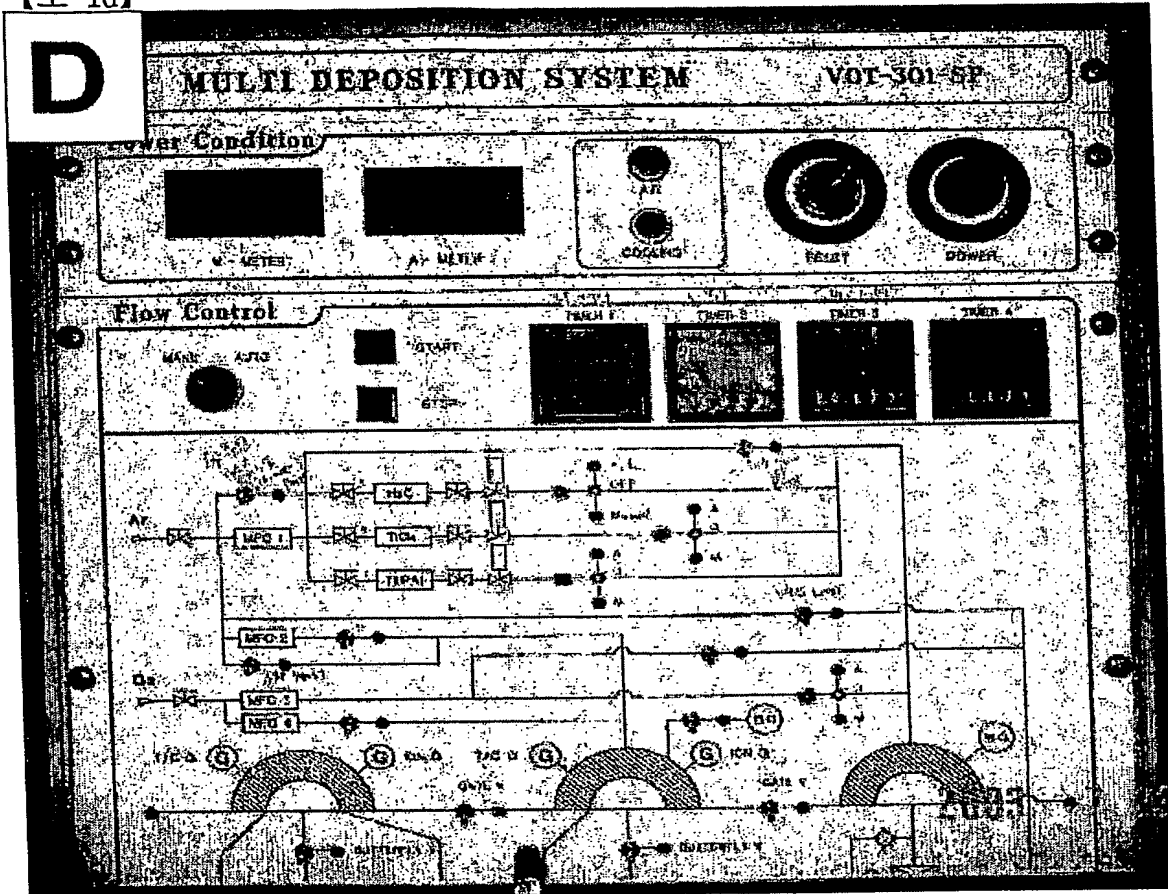
【도 1b】



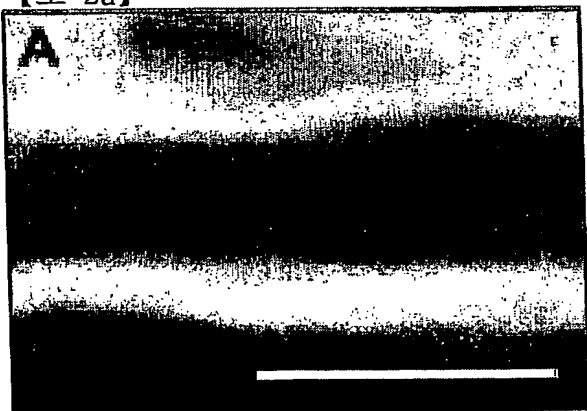
【도 1c】



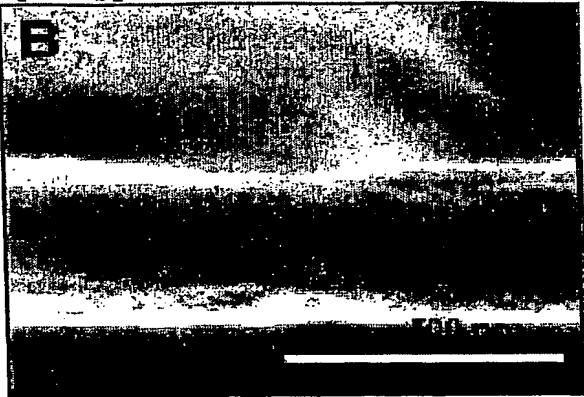
【도 1d】



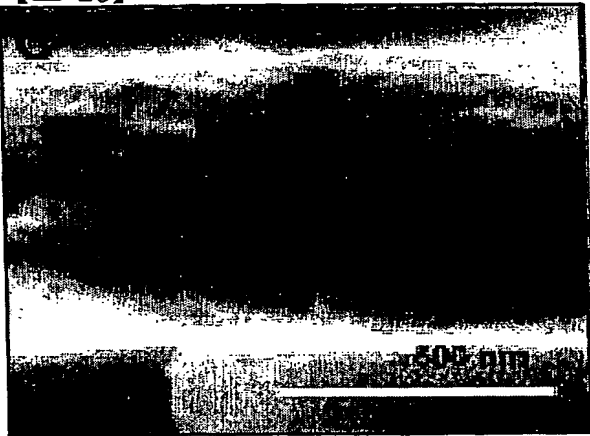
【도 2a】



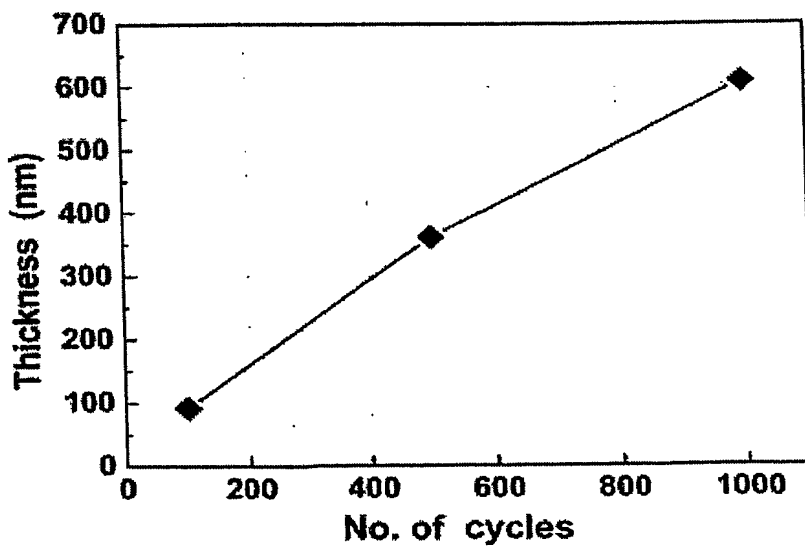
【도 2b】



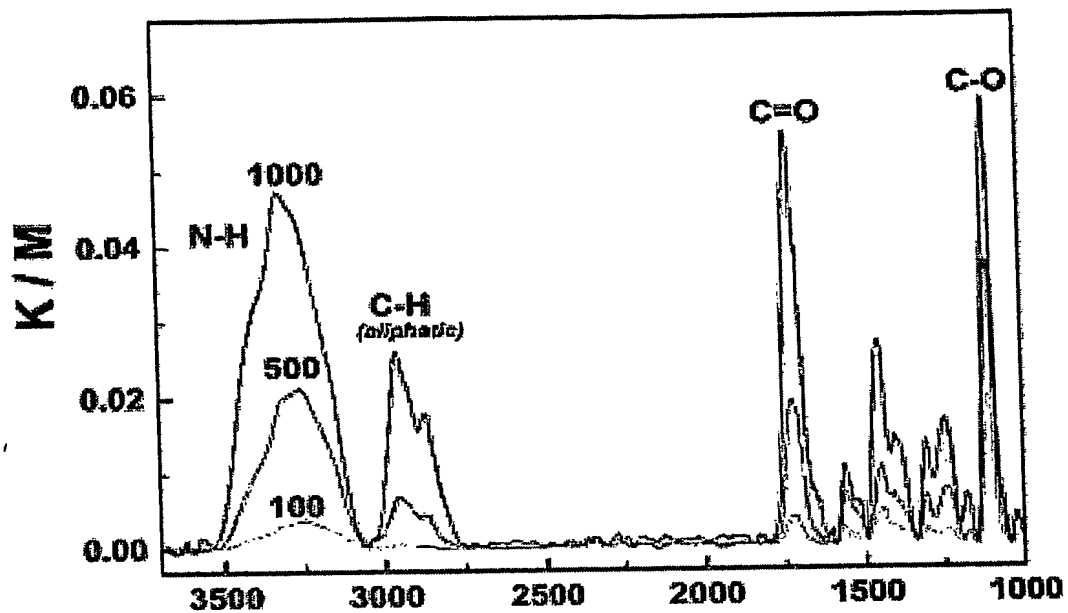
【도 2c】



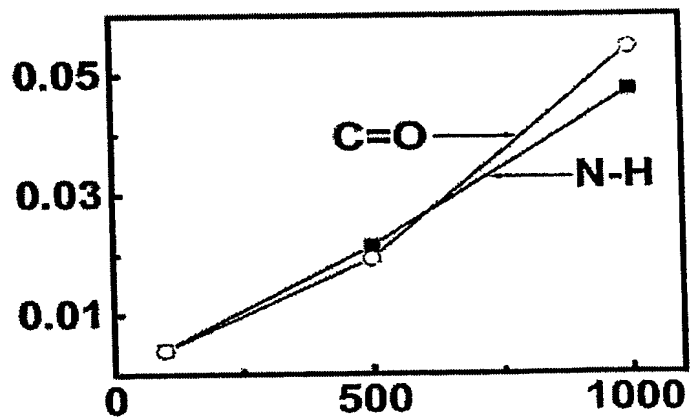
【도 2d】



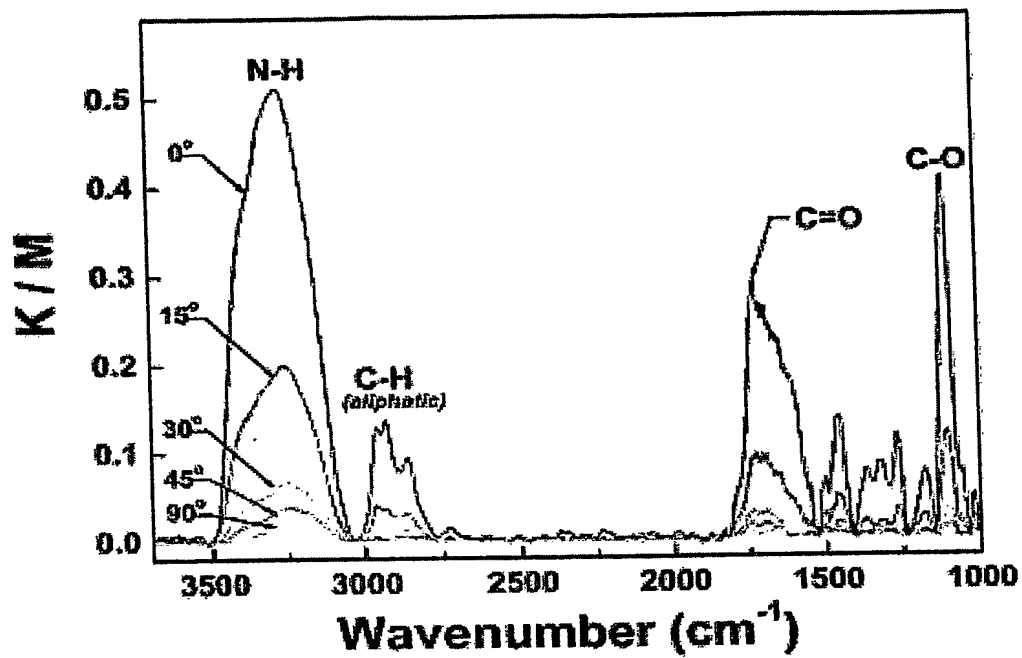
【도 3a】



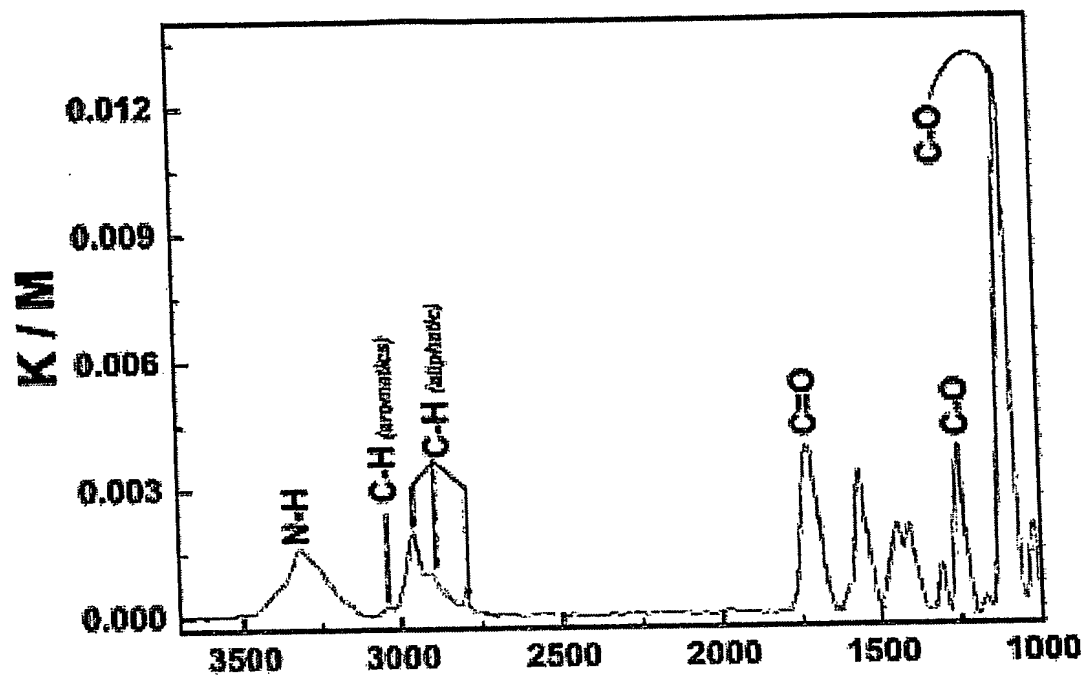
【도 3b】



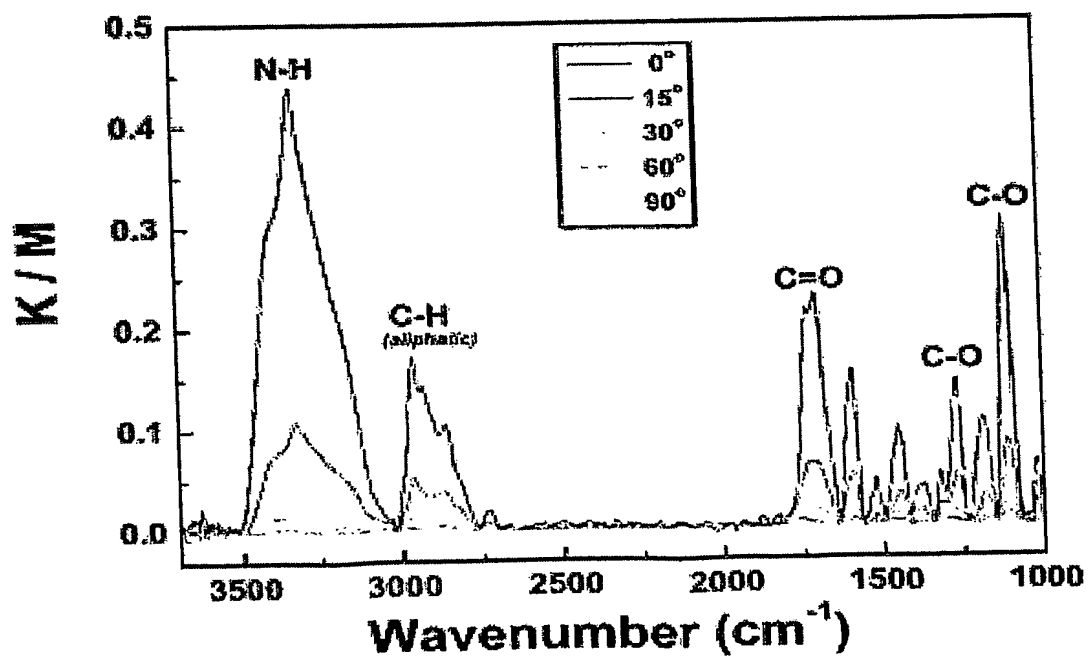
【도 3c】



【도 4a】



【도 4b】



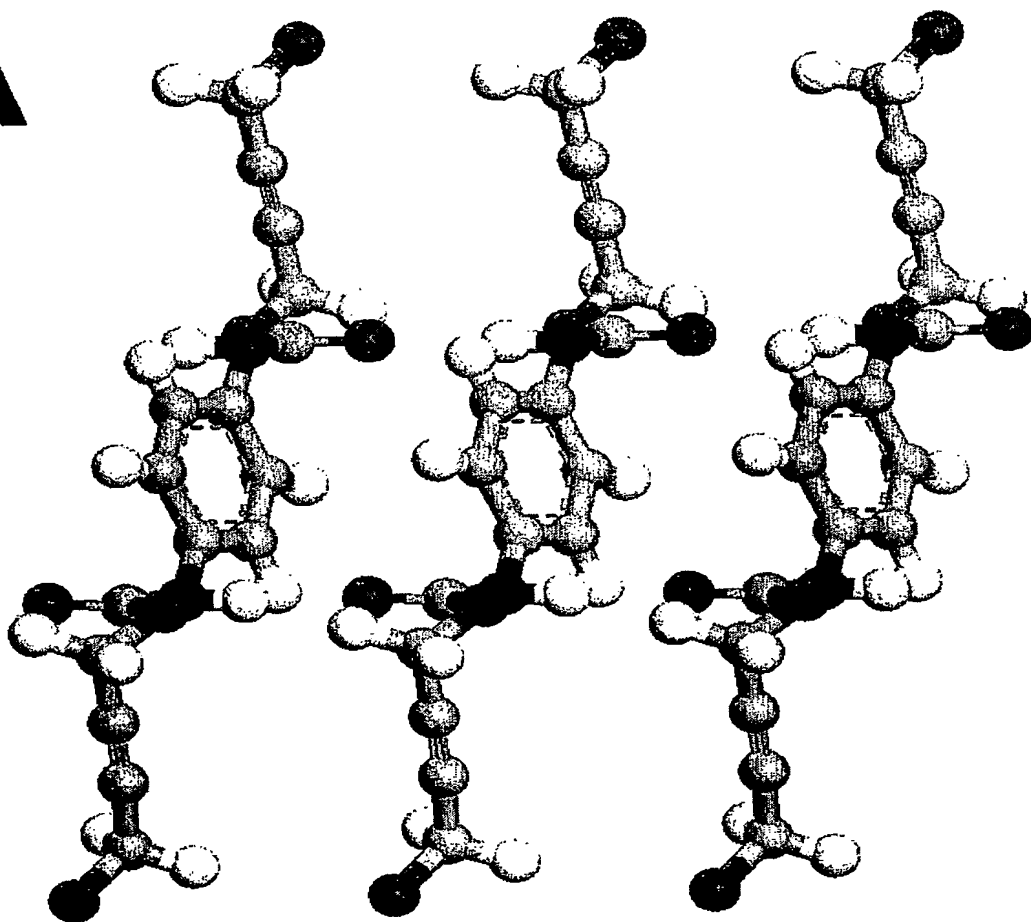


0054157

출력 일자: 2004/2/18

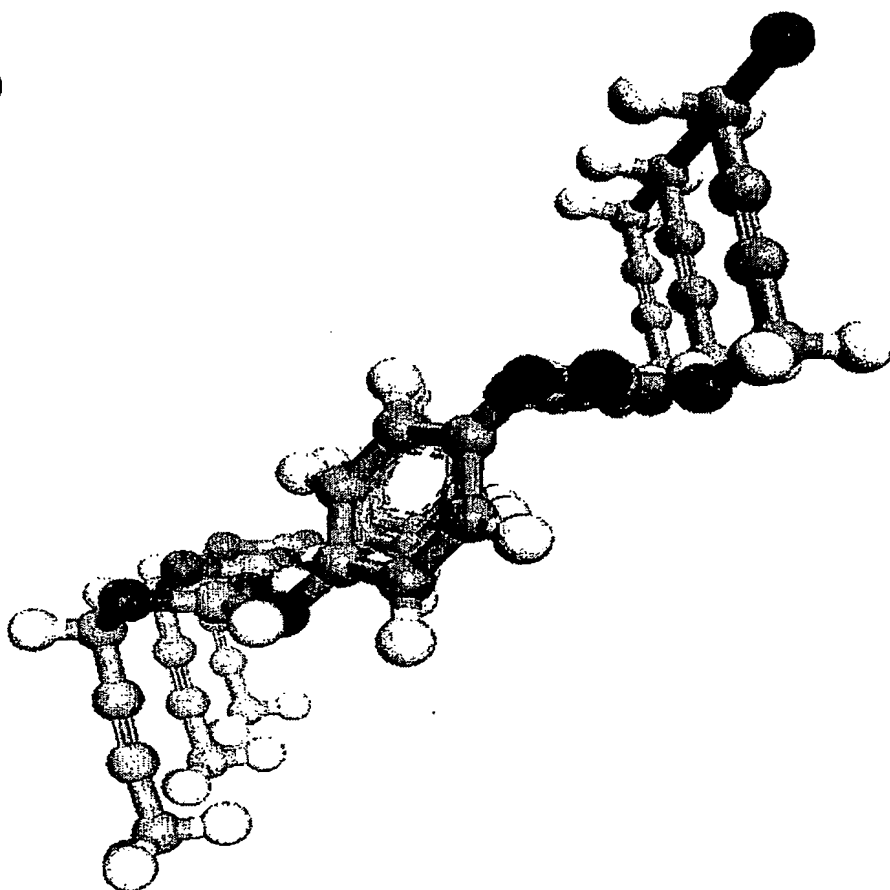
【도 5a】

A

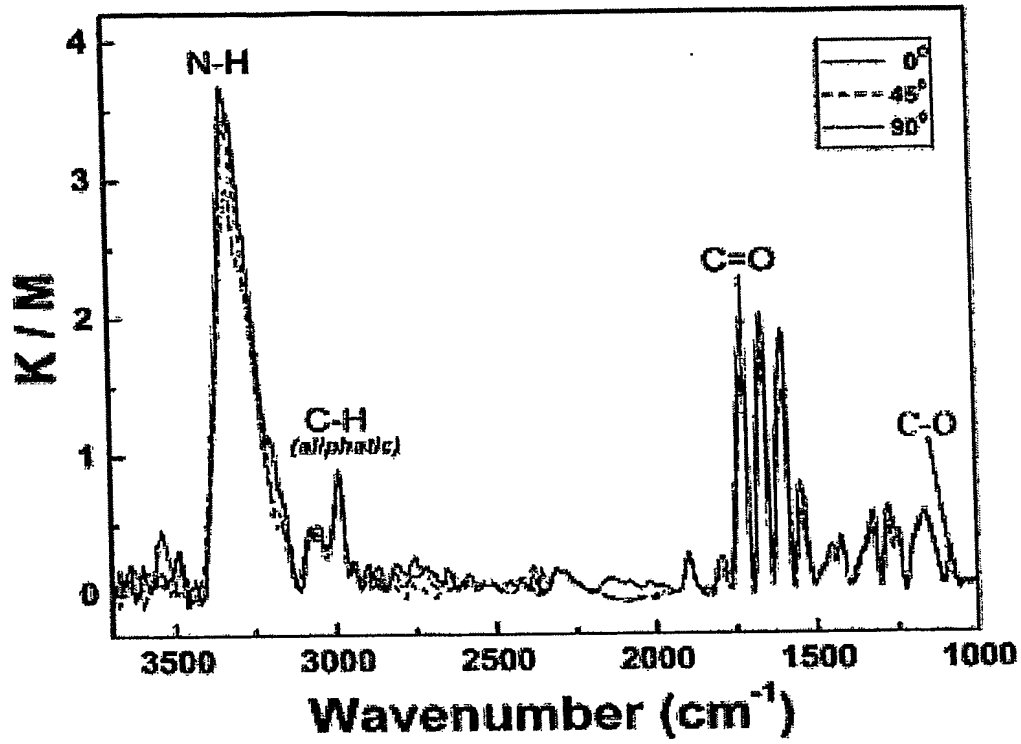


【도 5b】

B

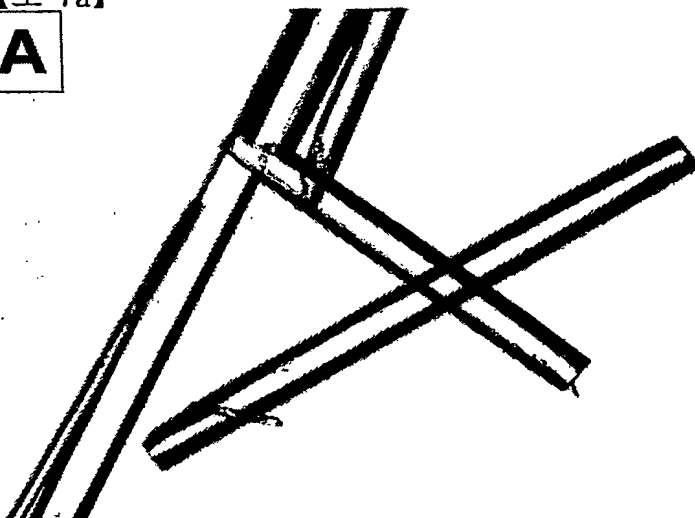


【도 6】



【도 7a】

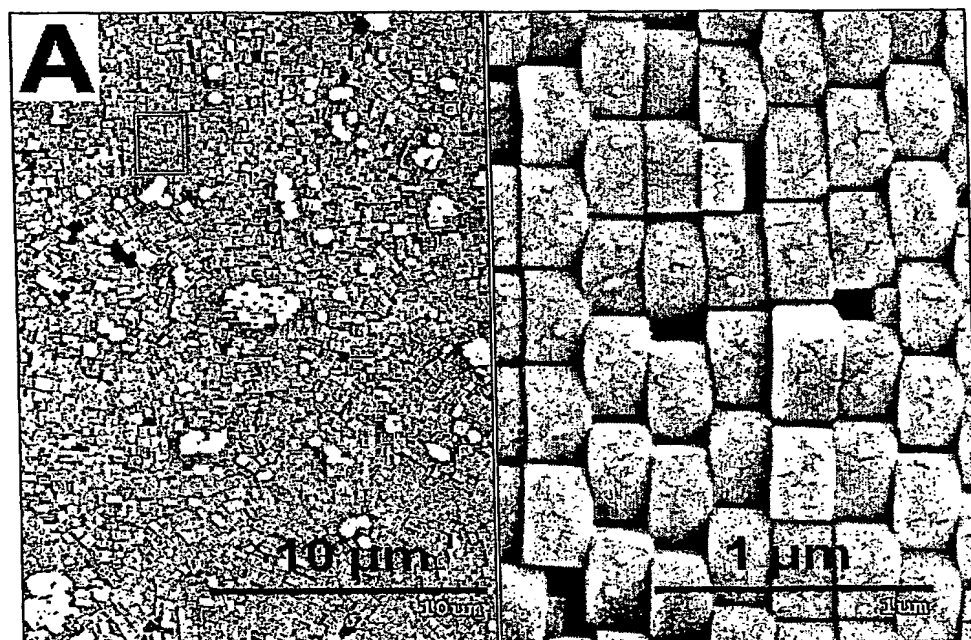
A



【도 7b】



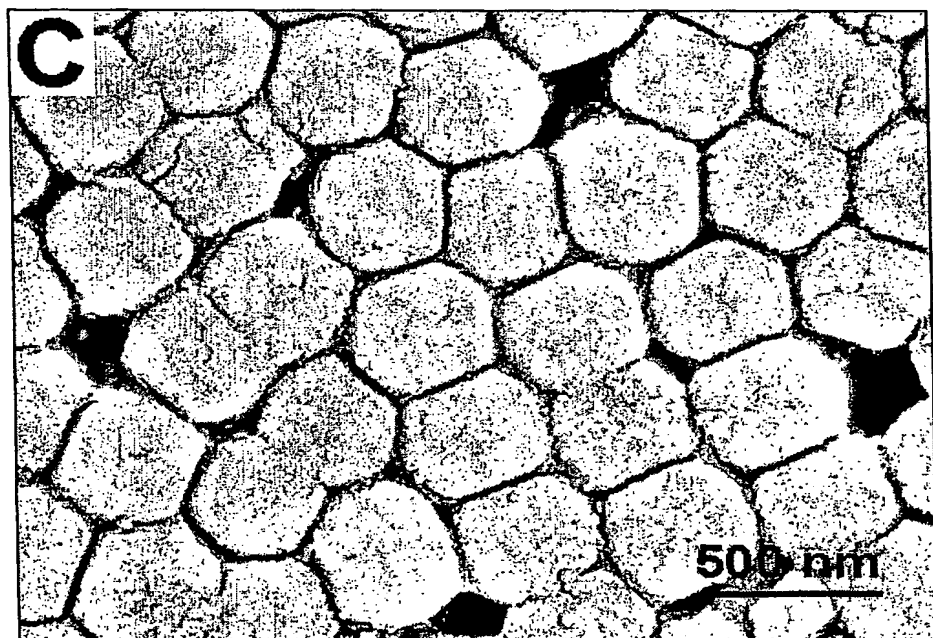
【도 8a】



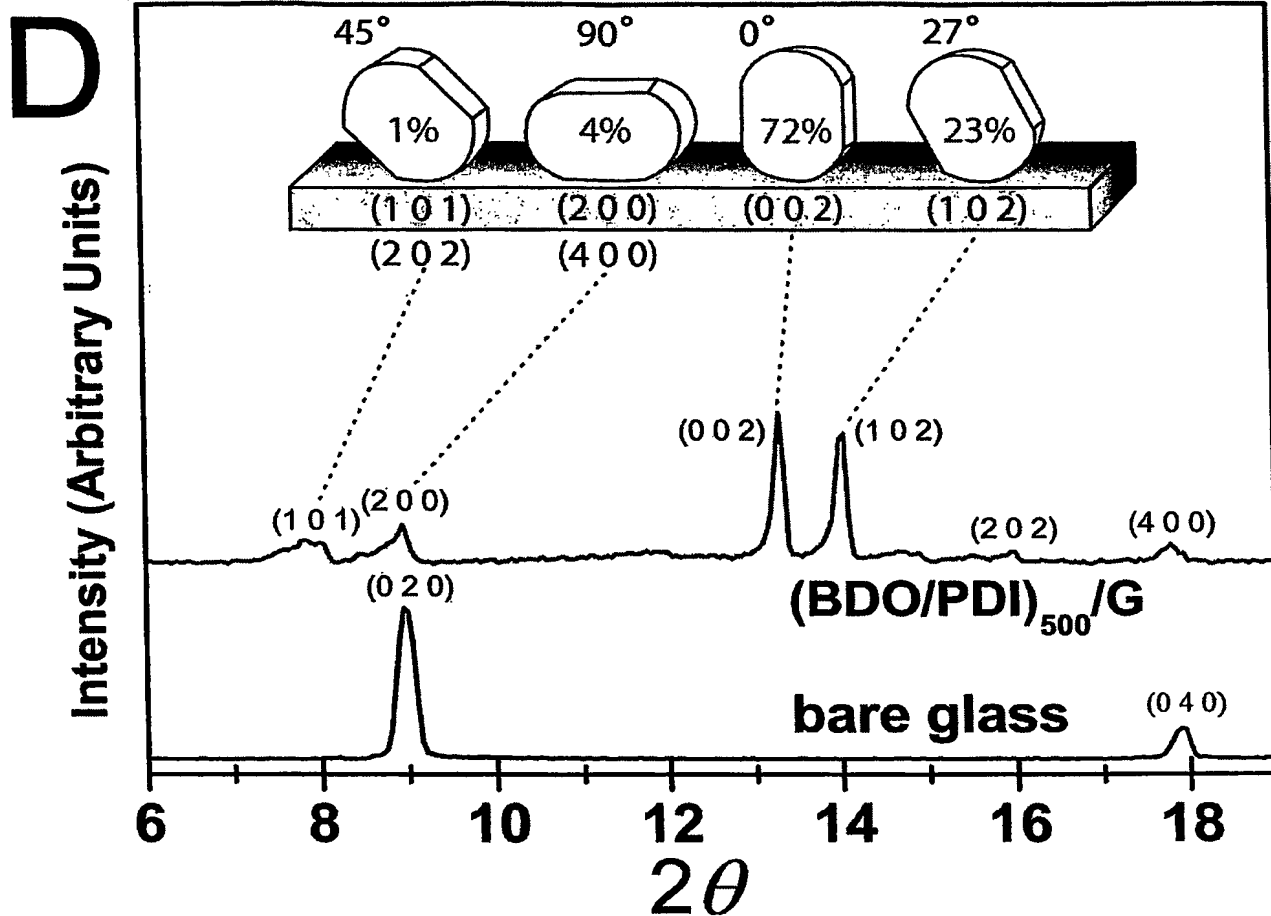
【도 8b】



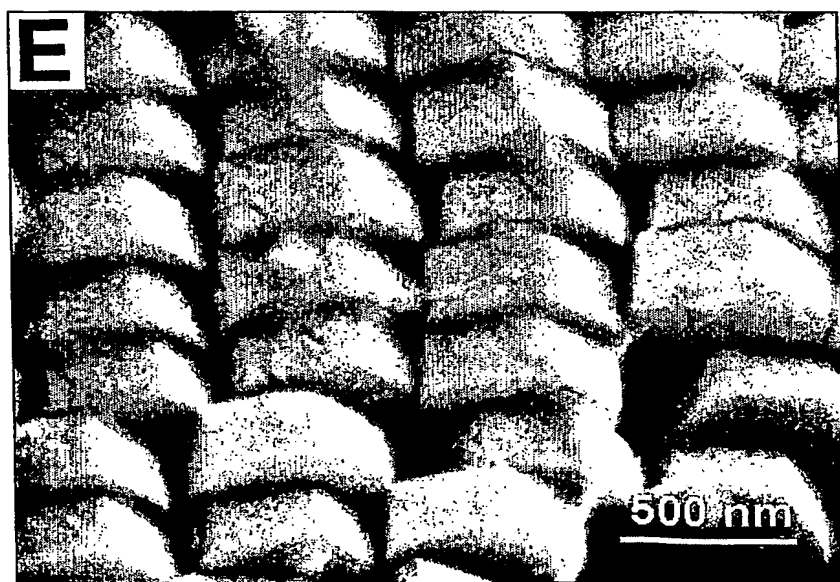
【도 8c】



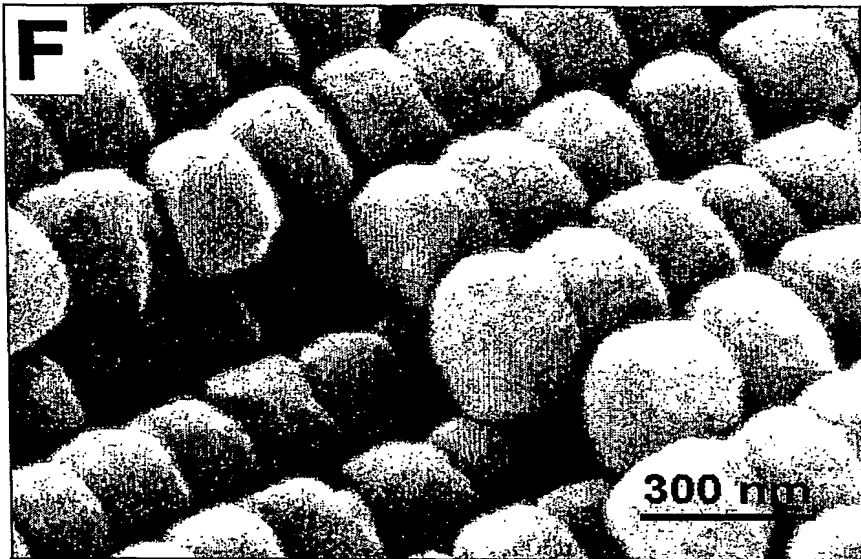
【도 8d】



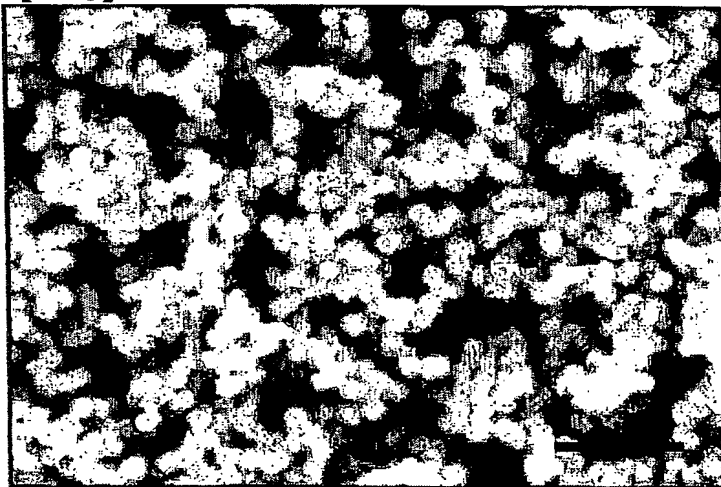
【도 8e】



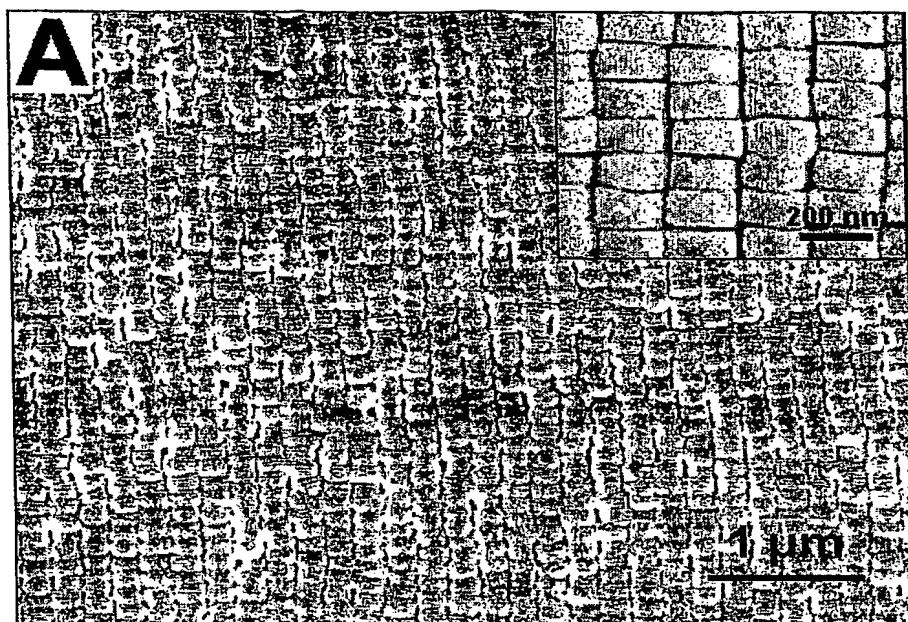
【도 8f】



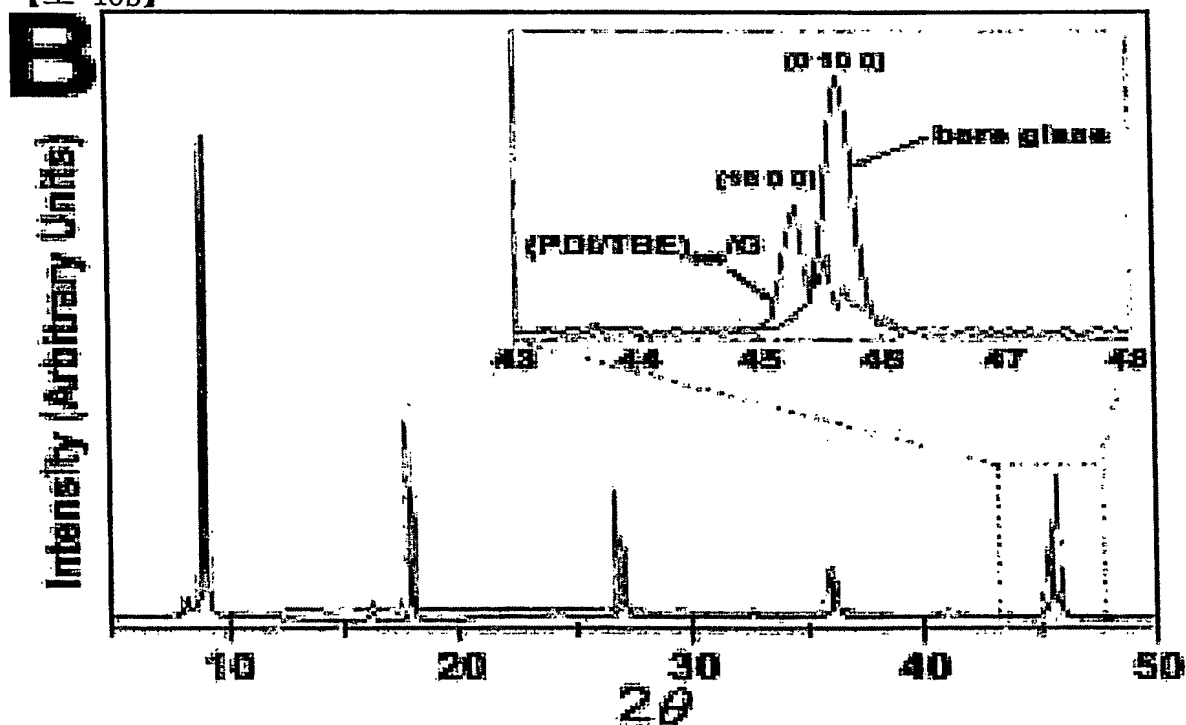
【도 9】



【도 10a】

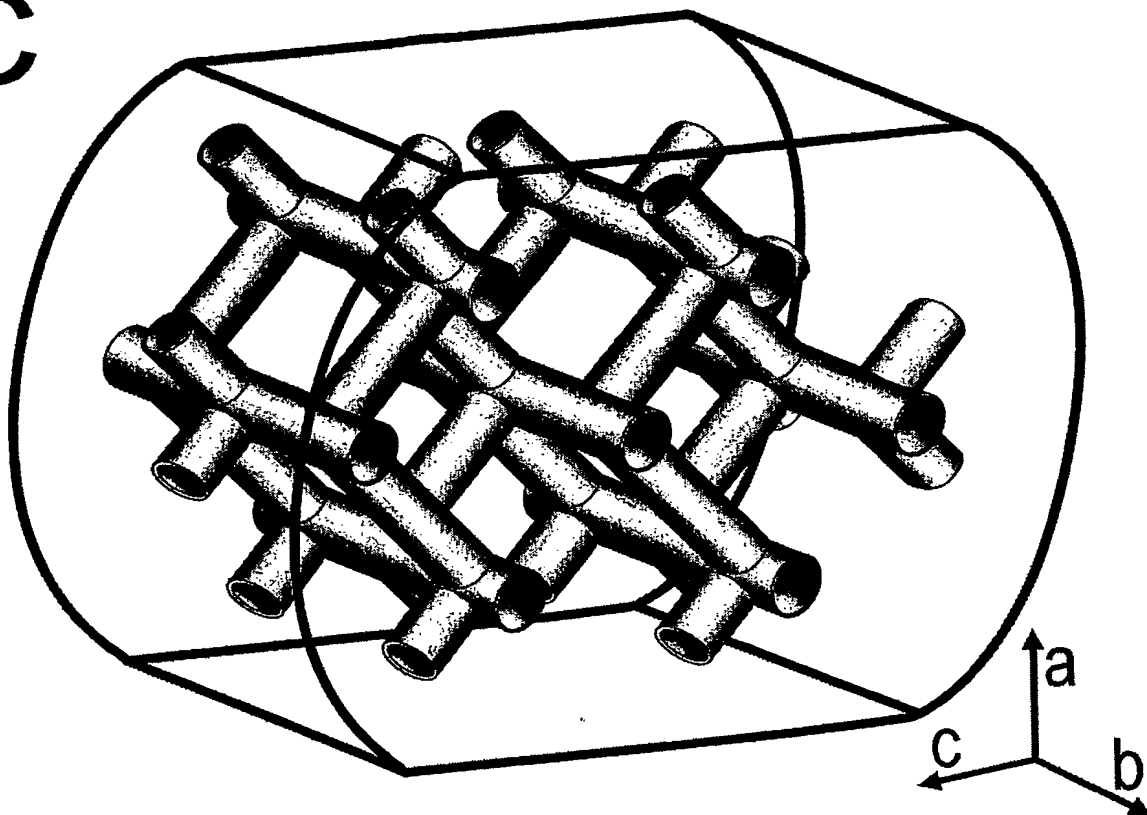


【도 10b】

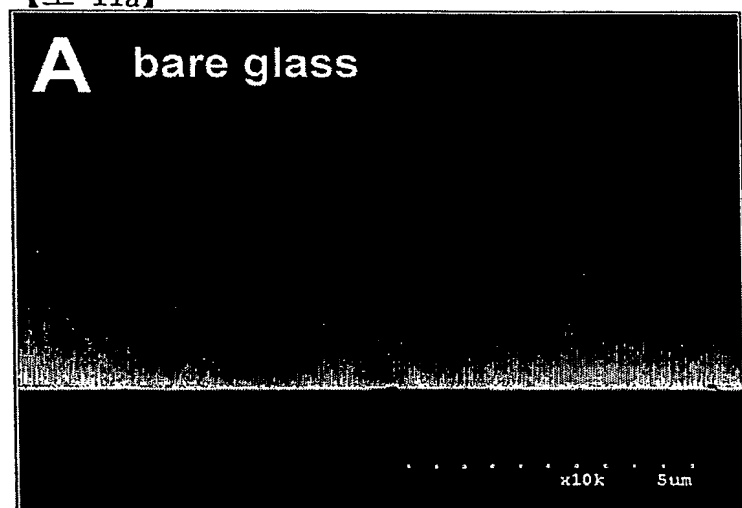


【도 10c】

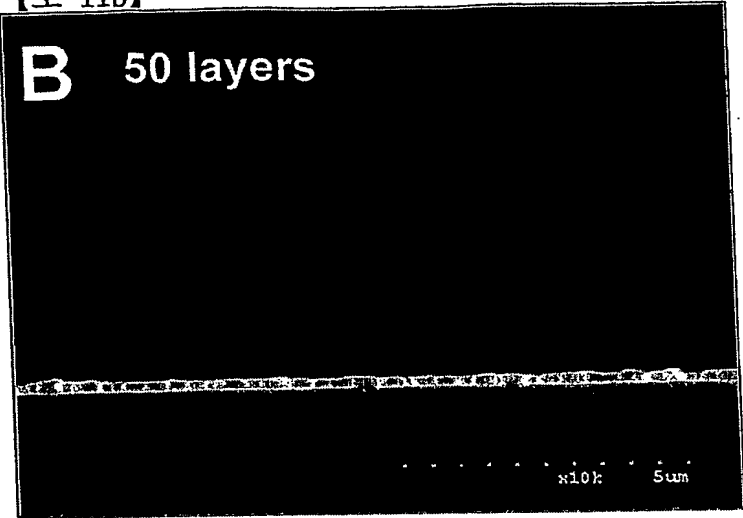
C



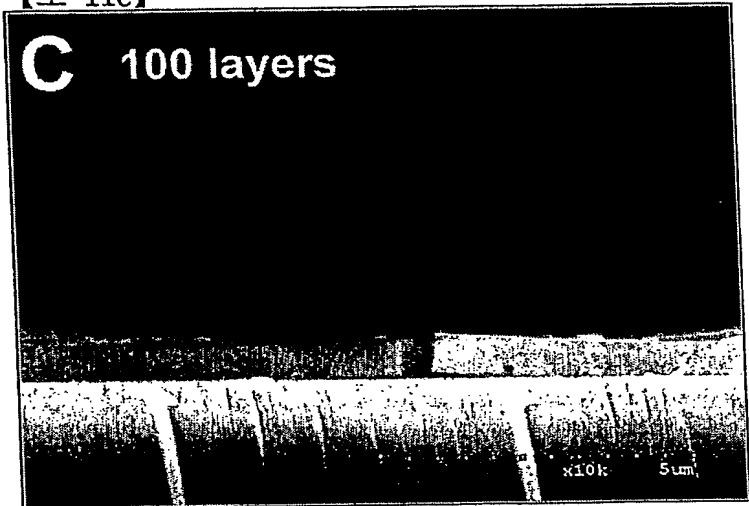
【도 11a】



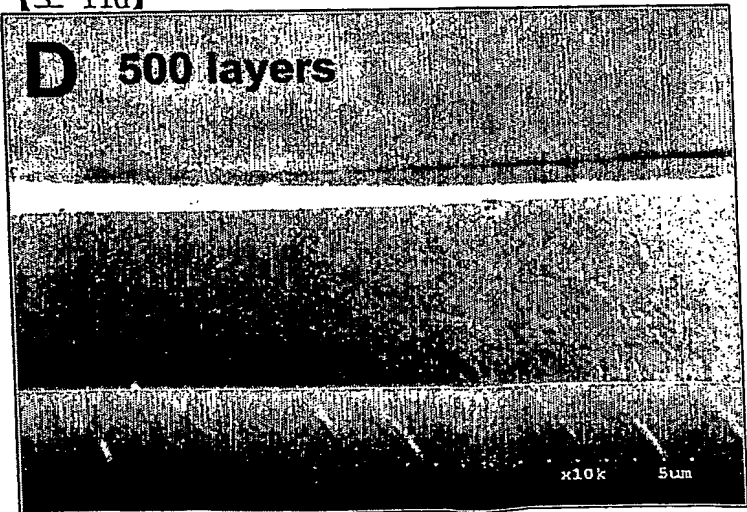
【도 11b】



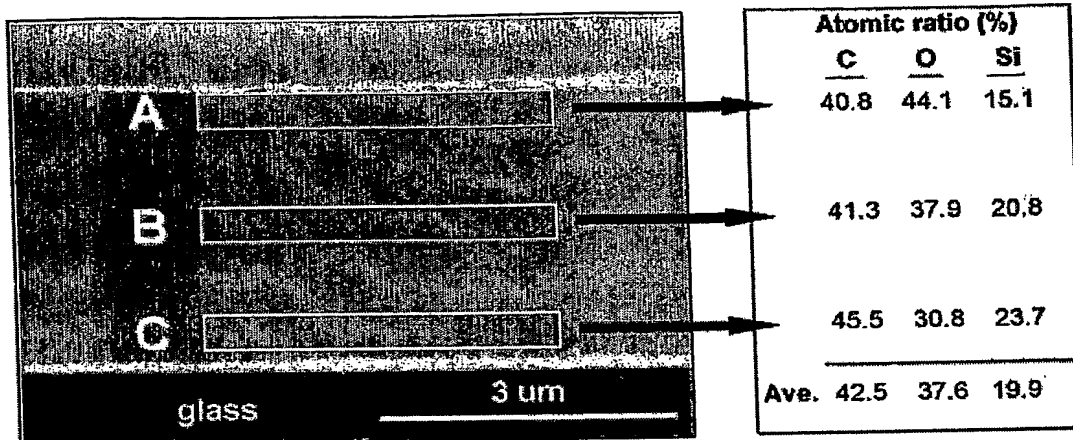
【도 11c】



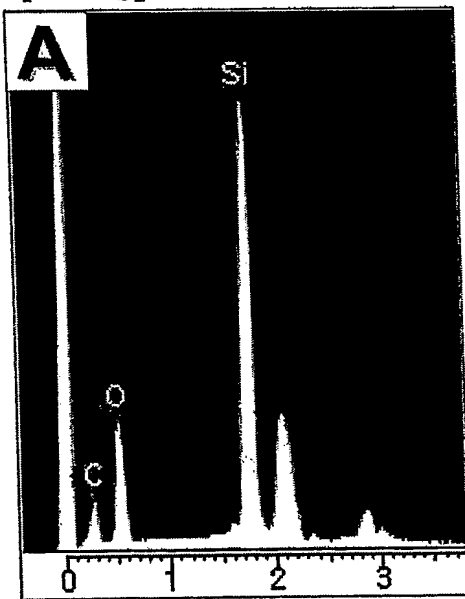
【도 11d】



【도 12a】



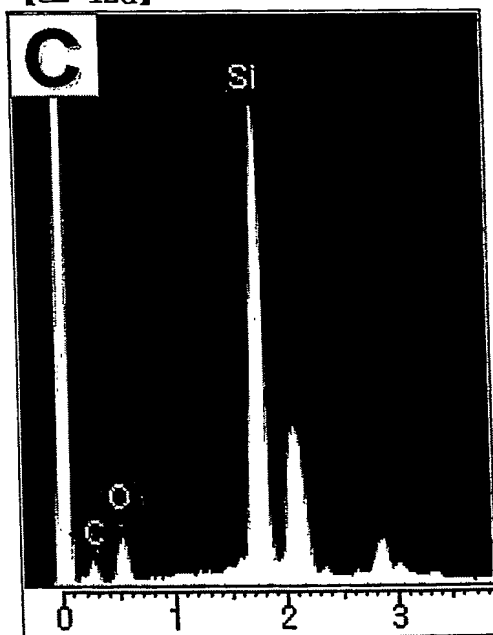
【도 12b】



【도 12c】



【도 12d】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.